JUN 8 1923

Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

Herausgeber:
Professor Dr. **M. Born** und
Professor Dr. **P. Debye**

Schriftleiter:
Dr. **Hans Küstner** in Göttingen

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen zum Preise von vierteljährlich 6000 Mark, bei unmittelbarer Zustellung unter Kreuzband 7000 Mark, im Ausland Schweiz. Frcs. 9.— Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit 120.— Mark, Beilagen nach Vereinbarung berechnet; bei Wiederholungen tritt Ermäßigung ein.

Alle Manuskriptsendungen und darauf bezügliche Zuschriften sind zu richten entweder an die Herausgeber: Professor Dr. M. Born, Göttingen, Planckstraße 21, und Professor Dr. P. Debye, Zürich, Physikgebäude, Gloriastr. 35 oder an die Schriftleitung: Dr. Hans Küstner, Göttingen, Bunsenstraße 9, Physikalisches Institut der Universität, alle Büchersendungen und Anzeigenaufträge an den

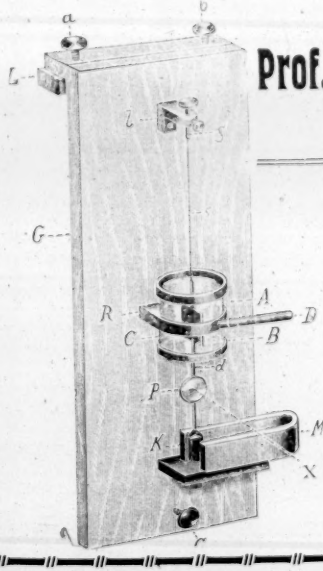
Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 9. Leipzig, 1. Mai 1923 No. 657. **24. Jahrgang.**

Phys.-mech. Institut von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Luftdruck-Mikrometer.

Empfindlichkeit 10^{-8} Atm.

Katalog 30 erschienen und ebenso wie Spezialliste No. 29 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

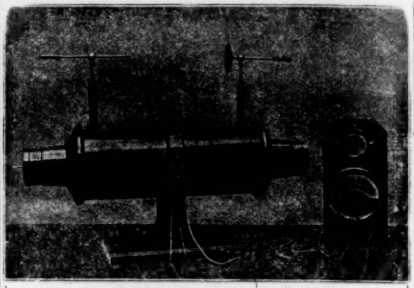
Carl Schleicher & Schüll
Düren, Rheinland

Schutz Skizzir- Profil- Marke Papier.

empfehlen

Millimeter-, Koordinaten-, Logarithmen-, Sinus- und Windrosenpapiere in anerkannt feinster u. vielseitiger Ausführung
Blätter f. Registrierapparate
aller Art

Neuheit: Unser Handbuch: **Graphische Papiere und ihre vielseitige Anwendung**, bearbeitet von Prof. Dr. **W. Grosse**, Direktor des Meteorol. Observatoriums **Bremen.**



Induktorium
Patent Klingelfuß

mit eingebauter Meßspule und eingeschaltetem Sklerometer und Milliampèremeter. Beide Instrumente sind spannungslos gegen Erde und können in beliebiger Entfernung vom Induktorium und der Röntgenröhre aufgestellt werden.

Fr. Klingelfuß & Co. Basel.

Fernsprecher: Anno 2244 und Rheinl. 9821

Janke & Kunkel A.-G., Köln Im Sionstal 29 bis 31

Fabrik physiko-chemischer Apparate — Präzisions-Glasbläserei.

Feinmechanische Konstruktions-Werkstätten
für Versuchs- und Forschungs-Apparate

Apparatur zur Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen nach P. Scherrer.
Photometer — Kolorimeter — Chrometer.

D.R.P. **Wommelsdorfsche** *Neu!*
Kondensatormaschinen

Neue Type. Leistung wie 10-30 Influenzmaschinen gleicher Größe. Betriebssicher. Idealer Laboratoriumsgenerator für Gleichstrom v. 100—250000 Volt, Röntgen, Braunsche Röhre, Hochfrequenz.

Influenzmaschinen
Wommelsdorfscher Elektrophor und Verstärkungsflasche (variabel).

Berliner Elektros-Ges. m. b. H.
Berlin-Schöneberg, Mühlenstr. 10

S. HIRZEL IN LEIPZIG

W. Moede
Experimentelle Massenpsychologie
Mit 16 Abb. 8°. (VI u. 239 S.) 1920.
Grundzahl geh. M. 8.—, gebd. M. 4.50. Grundzahl mal Schlüsselzahl des Börsenvereins D. B. ergibt den Markpreis. Für das Ausland ist Grundzahl = schweiz. Frc. Preis.
Der Betriebsleiter, der mit Arbeitermassen oder -gruppen zu tun hat, jeder, der Wirkungen auf die Massen auslösen will, alle werden in diesem Neuland von den Bäumen Früchte der Erkenntnis pflücken, die ihr geistiges Rüstzeug schärfen. Moede baut auf selbst erkanntem und versuchtem Tatsachenmaterial auf. Phantasieschlüsse sind ihm fremd. Und gerade deshalb ist seine Arbeit wertvoll. (Ingenieur-Zeitung.)
Bibliothek wird fortgesetzt.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 9. 1. Mai 1923. Redaktionsschluß für No. 11 am 10. Mai 1923. 24. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:
P. Debye u. E. Hückel. Zur Theorie der Elektrolyte. S. 185.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923. S. 206.

Personalien. S. 208.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte.

I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen.

Von P. Debye und E. Hückel[1]).

§ 1. Einleitung.

Bekanntlich deutet die Arrheniussche Dissoziationshypothese die bei den Elektrolytlösungen beobachteten abnormal großen Werte von osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw., durch die Existenz freier Ionen und der damit Hand in Hand gehenden Vermehrung der Zahl der Einzelteilchen. Die quantitative Theorie stützt sich auf die von van't Hoff herrührende Übertragung der Gesetze idealer Gase auf die verdünnten Lösungen zur Berechnung ihres osmotischen Druckes. Da es möglich ist, diese Übertragung thermodynamisch zu begründen, so besteht kein Zweifel an der Gültigkeit der Grundlagen im allgemeinen.

Bei endlicher Konzentration aber ergeben sich für Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit usw. Werte, welche kleiner sind, als man auf den ersten Blick beim Vorhandensein einer vollkommenen Dissoziation der Elektrolyte in Ionen erwarten müßte. Ist z. B. P_k der osmotische Druck, welcher sich nach dem klassischen van't Hoffschen Gesetz für vollkommene Dissoziation ergibt, so ist der tatsächlich zu beobachtende osmotische Druck kleiner, so daß

$$P = f_0 P_k,$$

wobei in Übereinstimmung mit Bjerrum[2]) der hiermit eingeführte „osmotische Koeffizient" f_0, unabhängig von jeder Theorie, jene Abweichungen messen soll und als Funktion von Konzentration, Druck und Temperatur beobachtbar ist. In Wirklichkeit beziehen sich solche Beobachtungen nicht unmittelbar auf den osmotischen Druck selber, sondern auf Gefrierpunktserniedrigung, bzw. Siedepunktserhöhung, welche beide aus thermodynamischen Gründen mit Hilfe desselben osmotischen Koeffizienten f_0 aus ihren nach dem van't Hoffschen Gesetz für vollkommene Dissoziation folgenden Grenzwerten ableitbar sind.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung des Auftretens jenes osmotischen Koeffizienten ist die klassische, wonach nicht alle Moleküle in Ionen dissoziiert sind, sondern zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen ein Gleichgewicht besteht, welches von der Gesamtkonzentration, sowie von Druck und Temperatur abhängt. Die Zahl der freien Einzelteilchen ist dementsprechend variabel, und zwar würde sie direkt proportional f_0 zu setzen sein. Die quantitative Theorie dieser Abhängigkeiten, soweit sie sich auf die Konzentration beziehen, stützt sich auf den Guldberg-Waageschen Ansatz, die Abhängigkeit der in diesem Ansatz auftretenden Gleichgewichtskonstanten von Temperatur und Druck ist nach van't Hoff auf thermodynamischem Wege zu bestimmen. Auch der ganze Komplex von Abhängigkeiten, mit Einschluß des Guldberg-Waageschen Ansatzes kann, wie Planck zeigte, thermodynamisch begründet werden.

Da die elektrische Leitfähigkeit nur durch die Ionen bedingt wird und nach der klassischen Theorie aus f_0 die Zahl der Ionen ohne weiteres folgt, so erhebt diese Theorie die Forderung des unmittelbaren, bekannten Zusammenhanges zwischen den beiden Abhängigkeiten von Leitfähigkeit einerseits, osmotischem Druck andererseits von der Konzentration.

Eine große Gruppe von Elektrolyten, die starken Säuren, Basen und die Salze derselben, zusammengefaßt unter dem Namen der „starken"

1) Angeregt wurde ich zu den vorliegenden Überlegungen durch einen Vortrag von E. Bauer in der hiesigen Physikalischen Gesellschaft über die Ghoshschen Arbeiten. Die allgemeinen Gesichtspunkte, von denen hier zur Berechnung von Gefrierpunktserniedrigung, sowie der Leitfähigkeit ausgegangen wird, führten mich unter anderem zu dem Grenzgesetz mit der zweiten Wurzel der Konzentration. Ich konnte darüber im Winter 1921 im hiesigen Kolloquium berichten. Unter der tätigen Mithilfe meines Assistenten Dr. E. Hückel fand dann im Winter 1922 die eingehende Diskussion der Ergebnisse und ihre Zusammenfassung statt. P. Debye.

2) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 231, 1918.

Elektrolyte, zeigt nun von den nach der klassischen Theorie geforderten Abhängigkeiten ausgesprochene Abweichungen, welche bemerkenswerterweise umso klarer hervortreten, je verdünnter die Lösungen sind[1]). So ist es, wie im Laufe der Entwicklung erkannt wurde, nur mit einer gewissen Annäherung möglich, aus f_0, auf dem nach der klassischen Theorie geforderten Wege, auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration zu schließen. Aber auch die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten f_0 selber von der Konzentration wird ganz unrichtig wiedergegeben. Bei stark verdünnten Lösungen nähert sich f_0 dem Werte 1; trägt man nun $1 - f_0$ als Funktion der Konzentration c auf, so verlangt die klassische Theorie für binäre Elektrolyten, wie etwa KCl, daß diese Kurve in den Nullpunkt einmündet mit einer endlichen (durch die Gleichgewichtskonstante K bestimmten) Tangente. Zerfällt das Molekül des Elektrolyten allgemein in ν Ionen, so ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz für kleine Konzentrationen:

$$1 - f_0 = \frac{\nu - 1}{\nu} \sqrt[\nu-1]{\frac{c^{\nu-1}}{K}},$$

so daß in Fällen, wo der Zerfall in mehr als 2 Ionen stattfindet, die fragliche Kurve sogar eine Berührung höherer Ordnung mit der Abszissenachse aufweisen müßte. Den Komplex dieser Abhängigkeiten stellt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz dar.

Tatsächlich zeigen die Beobachtungen an starken Elektrolyten ein ganz abweichendes Verhalten. Die experimentelle Kurve verläßt den Nullpunkt unter einem rechten Winkel[2]) mit der Abszissenachse, unabhängig von der Ionenzahl ν. Alle vorgeschlagenen, praktischen Interpolationsformeln versuchen dieses Verhalten darzustellen, indem sie $1 - f_0$ einer gebrochenen Potenz (kleiner als 1, etwa $^1/_2$ oder $^1/_3$) der Konzentration proportional setzen. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei der Extrapolation der Leitfähigkeit auf unendliche Verdünnung, welche nach Kohlrausch unter Benutzung einer Potenz $^1/_2$ erfolgen soll.

Es ist klar, daß unter diesen Umständen die klassische Theorie nicht beibehalten werden kann. Das ganze experimentelle Material weist vielmehr deutlich darauf hin, daß sie auch in ihren Grundzügen zu verlassen ist, und insbesondere nicht ein auf Grund des Guldberg-Waageschen Ansatzes berechenbares Gleichgewicht den wirklichen Erscheinungen entspricht.

1) Eine zusammenfassende Darstellung über diesen Gegenstand verfaßte L. Ebert, Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 18, 134, 1921.

2) Vgl. Fig. 2.

W. Sutherland[1]) hat 1907 die Theorie der Elektrolyte überhaupt auf der Annahme einer vollkommenen Dissoziation aufbauen wollen. Seine Arbeit enthält manche gute Gedanken. N. Bjerrum[2]) ist aber wohl derjenige, der zuerst zu einer richtig abgegrenzten Formulierung jener Hypothese gekommen ist. Er hat klar ausgesprochen und begründet, daß bei den starken Elektrolyten von einem Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen überhaupt nichts bemerkbar ist, daß vielmehr zwingende Gründe bestehen, solche Elektrolyte bis zu großen Konzentrationen als vollständig in Ionen zerfallen anzusehen. Erst beim Übergang zu schwachen Elektrolyten treten undissoziierte Moleküle wieder auf. Damit fällt die klassische Erklärung als alleinige Grundlage für die Veränderlichkeit z. B. des osmotischen Koeffizienten dahin und es entsteht die Aufgabe nach einer bis dahin übersehenen Wirkung der Ionen zu suchen, welche trotz Abwesenheit einer Assoziation die Verminderung von f_0 mit zunehmender Konzentration erklären könnte.

In neuerer Zeit hat sich unter dem Einflusse von Bjerrum der Eindruck befestigt, daß die Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte, welche die Ionen aufeinander ausüben und welche infolge der relativ enormen Größe des elektrischen Elementarquantums stark ins Gewicht fallen sollten, die gesuchte Erklärung liefern muß. Von solchen Kräften ist in der klassischen Theorie nicht die Rede, sie behandelt vielmehr die Ionen als voneinander ganz unabhängige Bestandteile. Die gedachte Theorie entspricht etwa dem Schritte, den man macht, wenn man mit van der Waals von den Gesetzen der idealen zu denen der wirklichen Gase übergeht. Nur wird sie ganz andere Hilfsmittel heranzuziehen haben, weil die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen nur mit dem Quadrate des Abstandes abnehmen und sich dadurch wesentlich unterscheiden von den Molekularkräften, welche mit zunehmendem Abstande viel schneller verschwinden.

Für den osmotischen Koeffizienten existiert eine Rechnung im angedeuteten Sinne von Milner[3]). Sie ist in ihrem Aufbau einwandfrei, führt aber über mathematische Schwierigkeiten, welche nicht ganz überwunden werden und erreicht ihr Resultat nur in Form einer graphisch bestimmten Kurve für die Abhängigkeit zwischen $1 - f_0$ und der Konzentration.

1) W. Sutherland, Phil. Mag. 14, 1, 1907.

2) Proceedings of the seventh international congress of applied chemistry, London May 27th to June 2nd, 1909, Section X: A new form for the electrolytic dissociation theory.

3) Milner, Phil. Mag. 23, 551, 1912; 25, 743, 1913.

Überdies wird aus dem Folgenden hervorgehen, daß der Vergleich mit der Erfahrung, den Milner anstellt, die Zulässigkeit seiner Vernachlässigungen bei viel zu hohen Konzentrationen supponiert, bei denen tatsächlich die von Milner nicht in Rechnung gestellten individuellen Eigenschaften der Ionen schon eine sehr wesentliche Rolle spielen. Trotzdem wäre es ungerecht, wollte man die Milnerschen Rechnungen zurückstellen hinter den Rechnungen neueren Datums von J. Ch. Ghosh[1]) über denselben Gegenstand. Wir werden im Folgenden darauf zurückzukommen haben, warum wir den Ghoshschen Rechnungen weder in ihrer Anwendung auf die Leitfähigkeit noch in ihrer immerhin durchsichtigeren Anwendung auf den osmotischen Druck beipflichten können. Wir sind sogar gezwungen, seine Berechnung der elektrostatischen Energie eines ionisierten Elektrolyten, welche allen seinen weiteren Schlüssen zugrunde liegt, als prinzipiell verfehlt zu bezeichnen.

Ganz ähnlich wie für den osmotischen Koeffizienten liegen die Verhältnisse bei der Berechnung der Leitfähigkeit. Auch hier muß die Theorie die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der Ionen in bezug auf ihre Beweglichkeit zu fassen suchen. Ein Versuch in dieser Richtung rührt von P. Hertz[2]) her. Er überträgt die Methoden der kinetischen Gastheorie und findet tatsächlich eine gegenseitige Behinderung der Ionen. Indessen scheint uns die Übertragung jener Methoden und insbesondere das Operieren mit Begriffen, welche der freien Weglänge bei verdünnten Gasen entsprechen, auf den Fall freier Ionen mitten zwischen den Molekülen des Lösungsmittels, schwerwiegenden Bedenken Platz zu lassen. Tatsächlich ist denn auch das Endresultat von Hertz für kleine Konzentrationen unvereinbar mit den experimentellen Ergebnissen.

In dieser ersten Notiz werden wir uns ausschließlich beschäftigen mit dem „osmotischen Koeffizienten f_0" und einem ähnlichen von Bjerrum benutzten[3]) und in seiner Bedeutung hervorgehobenen „Aktivitätskoeffizienten f_a". Auch bei solchen (schwachen) Elektrolyten nämlich, bei denen eine merkliche Zahl von undissoziierten Molekülen vorhanden ist, kann dieselbe nicht einfach nach dem Guldberg-Waageschen Ansatz in seiner klassischen Form

$$c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \dots c_n^{\mu_n} = K$$

($c_1, c_2, \dots c_n$ Konzentrationen, K Gleichgewichtskonstante) bestimmt werden. Man wird vielmehr mit Rücksicht auf die elektrostatischen Kräfte der Ionen untereinander statt K zu schreiben haben

$$f_a K,$$

unter Einführung eines Aktivitätskoeffizienten[1]) f_a. Dieser Koeffizient wird ebenso wie f_0 von der Ionenkonzentration abhängen. Zwar besteht nach Bjerrum zwischen f_a und f_0 ein thermodynamisch zu begründender Zusammenhang, aber die Abhängigkeit der beiden Koeffizienten von der Konzentration ist eine verschiedene.

Die ausführliche Behandlung der Leitfähigkeit behalten wir einer folgenden Notiz vor, eine Einteilung, welche innerlich begründet ist. Während nämlich die Bestimmung von f_0 und f_a geschehen kann unter alleiniger Heranziehung reversibler Prozesse, führt die Berechnung der Beweglichkeit über wesentlich irreversible Prozesse, bei denen ein unmittelbarer Zusammenhang mit den thermodynamischen Grundgesetzen nicht mehr besteht.

§ 2. Grundlagen.

Bekanntlich wird in der Thermodynamik gezeigt, daß die Eigenschaften eines Systems völlig bekannt sind, falls einer der vielen möglichen thermodynamischen Potentiale als Funktion der richtig gewählten Variabeln gegeben ist. Der Form, in der die auf den gegenseitigen elektrischen Wirkungen beruhenden Glieder erscheinen, würde es entsprechen, wenn wir als Grundfunktion die Größe[2])

$$G = S - \frac{U}{T} \qquad (1)$$

(S = Entropie, U = Energie, T = absolute Temperatur) wählen würden. Als Variable sind hier (neben den Konzentrationen) Volumen und Temperatur naturgemäß, da

$$dG = \frac{p}{T} dV + \frac{U}{T^2} dT. \qquad (1')$$

Die Rechnungen, welche im Folgenden auszuführen sind, unterscheiden sich von den klassischen durch die Berücksichtigung der elektrischen

1) J. Ch. Ghosh, Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 627, 707, 790, 1918; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.
2) P. Hertz, Ann. d. Phys. (4) **37**, 1, 1912.
3) N. Bjerrum, l. c. und Zeitschr. f. anorgan. Chem. **109**, 275, 1920.

1) Der hier eingeführte Aktivitätskoeffizient f_a ist nicht ganz identisch mit dem von Bjerrum eingeführten. Bjerrum zerlegt nämlich unsern Koeffizienten f_a in ein Produkt von Koeffizienten, welche den einzelnen Ionenarten als charakteristisch zugehören sollen. (Vgl. § 8.)

2) Das Potential G unterscheidet sich von der Helmholtzschen freien Energie $F = U - TS$ nur durch den Faktor $-\frac{1}{T}$. An sich ist dieser Unterschied ganz unwesentlich; wir definieren so, wie es im Text geschieht, um den direkten Anschluß an die Planck'sche Thermodynamik zu haben.

Ionenwirkungen. Dementsprechend zerlegen wir U in zwei Bestandteile, einen klassischen Anteil U_k und eine elektrische Zusatzenergie U_e:

$$U = U_k + U_e.$$

Bedenkt man, daß nach (1)

$$T^2 \frac{\partial G}{\partial T} = U, \tag{2}$$

und zerlegt das Potential G ebenfalls in zwei Teile:

$$G = G_k + G_e,$$

so findet man nach (2)

$$G_e = \int \frac{U_e}{T^2} dT. \tag{3}$$

Unsere Hauptaufgabe besteht also darin, die elektrische Energie U_e einer Ionenlösung zu bestimmen. Für die praktische Verwertung ist aber das Potential G nicht so gut geeignet, wie die auch von Planck bevorzugte Funktion

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}. \tag{4}$$

Wie die Differentialform dieser Definition

$$d\Phi = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT \tag{4'}$$

zeigt, sind nämlich beim Potential Φ Druck und Temperatur die naturgemäßen Variabeln, und da die überwiegende Mehrzahl der Versuche bei konstantem Druck (und nicht bei konstantem Volumen) ausgeführt wird, ist Φ vorzuziehen. Ein Vergleich von (4) mit (1) ergibt

$$\Phi = G - \frac{pV}{T}; \tag{5}$$

ist also nach dem obigen G bekannt, so handelt es sich noch darum, das Zusatzglied $-pV/T$ als Funktion von p und T zu finden und hinzuzufügen. Mit Rücksicht auf (1') kann man schließen

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial G}{\partial V} = \frac{\partial G_k}{\partial V} + \frac{\partial G_e}{\partial V}, \tag{6}$$

und hat so die Zustandsgleichung erhalten, welche bei der Ionenlösung Druck, Volumen und Temperatur miteinander verknüpft. Dieselbe kann so interpretiert werden, daß infolge der elektrischen Ionenwirkungen zum äußeren Druck p noch ein elektrischer Zusatzdruck p_e hinzugekommen ist, zu berechnen nach der Beziehung

$$p_e = -\frac{\partial G_e}{\partial V}. \tag{6'}$$

Wir werden später nebenbei[1]) Gelegenheit haben, diesen elektrischen Druck p_e zu bestimmen, er beträgt für eine wäßrige Lösung z. B. von KCl bei einer Konzentration von 1 Mol pro Liter nur etwa 20 Atm. Es ist also streng genommen nicht richtig, wenn wir für V (als Funktion von p und T) den klassischen Ansatz ohne Berücksichtigung der elektrischen Ionenwirkungen benutzen, da der Druck p_e auch eine Volumänderung hervorruft. Mit Rücksicht darauf aber, daß die Kompressibilität des Wassers so gering ist, daß 20 Atm. nur eine relative Volumänderung von 0,001 hervorrufen, kann für die meisten Anwendungen der elektrische Zusatz zu V (als Funktion von p und T) vernachlässigt werden. Im Sinne dieser Bemerkung werden wir auch Φ zerlegen in einen klassischen Teil und einen elektrischen Zusatzbestandteil

$$\Phi = \Phi_k + \Phi_e \tag{7}$$

und können nach (3)

$$\Phi_e = G_e = \int \frac{U_e}{T^2} dT \tag{7'}$$

setzen. Der klassische Bestandteil Φ_k hat nach Planck die Form:

$$\Phi_k = \sum_0^s N_i (\varphi_i - k \log c_i), \tag{7''}$$

wobei

$$N_0, N_1, \ldots, N_i, \ldots N_s$$

die Zahlen der Einzelteilchen in der Lösung bedeuten und N_0 sich speziell auf das Lösungsmittel beziehen soll[1]). Weiter ist das auf das Einzelteilchen bezogene thermodynamische Potential

$$\varphi_i = s_i - \frac{u_i + pv_i}{T}$$

eine von den Konzentrationen unabhängige Größe; k ist die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg und c_i steht für die Konzentration der Teilchenorte i, so daß

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \ldots + N_i + \ldots + N_s},$$

was die Beziehung

$$\sum_0^s c_i = 1$$

nach sich zieht.

Nach Erledigung dieser thermodynamischen Vorbemerkungen kommen wir zur Besprechung der Hauptaufgabe: der Berechnung der elektrischen Energie U_e.

Auf den ersten Blick scheint es, als ob diese Energie unmittelbar auf folgendem Wege

1) Vgl. Anmerkung 1, S. 194.

1) Unsere Bezeichnung weicht insofern von der Planckschen ab, als wir nicht mit den Molzahlen, sondern mit den wirklichen Teilchenzahlen rechnen, was sich mit Rücksicht auf das Folgende zweckmäßiger erweist. Dem entspricht das Auftreten der Boltzmannschen Konstanten k an Stelle der Gaskonstante R. Ein irgendwie wesentlicher Unterschied gegen Planck wird natürlich durch die obige Formulierung nicht bedingt.

zu erhalten wäre. Befinden sich im Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstanten D zwei elektrische Ladungen von der Größe ε und $-\varepsilon$ im Abstande r, so ist ihre gegenseitige potentielle Energie

$$-\frac{1}{D}\frac{\varepsilon^2}{r}.$$

Es sei nun der Einfachheit wegen bei dieser allgemeinen Überlegung an einen binären Elektrolyten wie etwa KCl gedacht, der vollständig in Ionen zerfallen ist, so daß im Volumen V der Lösung $N_1 = N$ Ionen K mit der Ladung $+\varepsilon$ und gleichviel $N_2 = N$ Ionen Cl mit der Ladung $-\varepsilon$ vorhanden sind. Man kann sich dann vorstellen, daß der mittlere Abstand r, der für die Energieberechnung eine Rolle spielt, dem mittleren Abstande der Ionen voneinander gleichkommt, und da das einem Ion zukommende Volumen gleich $V/2N$ ist, dafür setzen

$$r = \left(\frac{V}{2N}\right)^{1/3}.$$

Indem man für r diesen Wert benutzt, würde man die elektrische Energie der Lösung schätzen zu

$$U_e = -N\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}.$$

Tatsächlich geht J. Ch. Ghosh[1]) in dieser Weise vor. Die Überlegung aber ist prinzipiell verfehlt, und die ganze hierauf aufgebaute (durch die Einführung der dritten Wurzel aus der Konzentration praktisch gekennzeichnete) Theorie ist zu verwerfen.

Die (negative) elektrische Energie einer Ionenlösung kommt dadurch zustande, daß, wenn man irgendein Ion ins Auge faßt, in dessen Umgebung im Mittel öfter ungleichnamige als gleichnamige Ionen gefunden werden, eine unmittelbare Folge der zwischen den Ionen wirksamen elektrostatischen Kräfte. Ein charakteristisches Beispiel für einen äußerlich ähnlich liegenden Fall bilden die Kristalle wie $NaCl$, KCl usw., bei denen nach den Braggschen Untersuchungen jedes (auch hier als Ion auftretende) Atom unmittelbar von ungleichnamigen umgeben ist. So richtig es hier ist (in Übereinstimmung mit den genauen Rechnungen von M. Born) die elektrische Energie des Kristalls zu schätzen unter Einsetzung des Abstandes zweier benachbarter ungleichnamiger Atome, so fehlerhaft ist die Überwertung dieses Bildes als Analogiefall, wenn man bei der Lösung den mittleren Abstand $\left(\frac{V}{2N}\right)^{1/3}$ die entsprechende Rolle spielen läßt. Tatsächlich hat hier eine ganz andere Länge für die Energie eine Bedeutung, da die Ionen frei beweglich sind und die gesuchte Länge demnach erst folgen kann auf Grund der Bewertung von Unterschieden in der Wahrscheinlichkeit der Verweilzeiten gleichnamiger und ungleichnamiger Ionen in demselben Volumelement in der Nähe eines hervorgehobenen Ions. Schon hieraus folgt, daß die Temperaturbewegung eine wesentliche Rolle bei der Berechnung von U_e zu spielen hat.

Rein dimensionsmäßig kann man nicht mehr wie folgendes schließen: Angenommen die Größe der Ionen brauche für große Verdünnungen nicht berücksichtigt zu werden[1]), dann ist eine Energie der oben schon angegebene Ausdruck

$$\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}.$$

Daneben aber spielt die andere durch kT gemessene Energie der Wärmebewegung eine gleichberechtigte Rolle. Es steht also zu erwarten, daß U_e die Form annehmen wird

$$U_e = -N\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3} f\left(\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}/kT\right), \quad (8)$$

wobei f eine Funktion des Verhältnisses jener beiden Energien ist, über die man a priori nichts aussagen kann[2]).

Auch die Betrachtung des Grenzfalles hoher Temperaturen führt zu demselben Schluß. Ist nämlich die Energie der Temperaturbewegung eine große und betrachtet man ein Volumelement in der Nähe eines für die Betrachtung besonders hervorgehobenen Ions, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß dort ein gleichnamiges Ion gefunden wird gleich groß wie dieselbe Wahrscheinlichkeit für ein ungleichnamiges. In der Grenze für hohe Temperaturen muß also U_e verschwinden, d. h. der Ausdruck für U_e enthält T auch bei mittleren Temperaturen als wesentlichen Parameter.

§ 3. Berechnung der elektrischen Energie einer Ionenlösung eines ein-einwertigen Salzes.

In einem Volumen V seien N-Moleküle eines ein-einwertigen Salzes (Beispiel KCl) in Ionen zerfallen vorhanden; der Absolutwert der Ladung eines Ions sei ε ($4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.), die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sei D. Wir fassen eines dieser Ionen mit der Ladung $+\varepsilon$ ins Auge und beabsichtigen dessen potentielle Energie u relativ zu den umgebenden Ionen

1) l. c.

1) Im Folgenden wird gezeigt werden, daß diese Annahme tatsächlich zutrifft.

2) In Übereinstimmung mit dieser Dimensionsbetrachtung stehen die Überlegungen von O. Klein: Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 5, Nr. 6. 1919 (Festschrift zum 60. Geburtstage von S. Arrhenius).

zu bestimmen. Die direkte Berechnung, wie sie von Milner versucht wurde, indem er jede mögliche Anordnung der Ionen in Betracht zieht und mit ihrer, dem Boltzmannschen Prinzip entsprechenden Wahrscheinlichkeit in die Rechnung eingehen läßt, hat sich als mathematisch zu schwierig erwiesen. Wir ersetzen sie deshalb durch eine andere Betrachtung, bei der die Rechnung von vornherein auf den Mittelwert des von den Ionen erzeugten elektrischen Potentials abzielt.

In einem Punkte P in der Umgebung des hervorgehobenen Ions herrsche im zeitlichen Mittel das elektrische Potential ψ; bringt man ein positives Ion dorthin, so ist die Arbeit $+\varepsilon\psi$, für ein negatives Ion dagegen die Arbeit $-\varepsilon\psi$ zu leisten. In einem Volumelement dV an dieser Stelle wird man deshalb im zeitlichen Mittel nach dem Boltzmannschen Prinzip

$$n e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} dV$$

positive und

$$n e^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}} dV$$

negative Ionen finden, wenn $n = \frac{N}{V}$ gesetzt wird. In der Tat muß in der Grenze für $T = \infty$ die Verteilung der Ionen gleichmäßig werden, so daß der Faktor vor der Exponentialfunktion gleich $\frac{N}{V}$, d. h. gleich der Zahl der Ionen einer Sorte pro cm³ der Lösung gesetzt werden muß. Mit jenen Angaben ist indessen vorläufig noch nichts zu erreichen, da das Potential ψ des Punktes P noch unbekannt ist. Nach der Poissonschen Gleichung muß aber jenes Potential der Bedingung

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\varrho$$

genügen, wenn die Elektrizität mit der Dichte ϱ im Medium von der Dielektrizitätskonstante D verteilt ist. Andererseits ist nach dem Obigen

$$\varrho = n\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - e^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}}\right) = -2n\varepsilon \operatorname{Sin}\frac{\varepsilon\psi}{kT}; \quad (9)$$

also kann ψ bestimmt werden als Lösung der Gleichung

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon}{D}\operatorname{Sin}\frac{\varepsilon\psi}{kT}. \quad (10)$$

Je weiter man sich von dem hervorgehobenen Ion entfernt, um so kleiner wird das Potential ψ werden, für größere Entfernung wird man demnach mit genügender Näherung $\operatorname{Sin}\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ durch $\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ ersetzen können. Tut man das, so nimmt (10) die viel einfachere Form an[1])

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}\psi. \quad (10')$$

Darin hat der rechts stehende Faktor von ψ die Dimension eines reziproken Quadrates einer Länge. Wir setzen

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}, \quad (11)$$

so daß $\varkappa$ eine reziproke Länge ist und (10') wird zu

$$\Delta\psi = \varkappa^2\psi. \quad (12)$$

Die somit eingeführte Länge

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{DkT}{8\pi n\varepsilon^2}}$$

ist die wesentlichste Größe unserer Theorie und ersetzt die mittlere Entfernung der Ionen in der von uns abgelehnten Ghoshschen Betrachtung. Setzt man Zahlenwerte ein (vgl. später) und mißt die Konzentration wie gebräuchlich in Mol pro Liter Lösung, so wird, wenn die so gemessene Konzentration mit γ bezeichnet wird

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}06}{\sqrt{\gamma}}\,10^{-8}\ \text{cm}$$

für Wasser bei 0° C. Die charakteristische Länge erreicht also bei einer Konzentration $\gamma = 1$ (1 Mol pro Liter) molekulare Dimensionen.

Wir wollen nunmehr den Gang der Überlegungen unterbrechen, um die physikalische Bedeutung der charakteristischen Länge näher zu beleuchten.

Es sei in eine Elektrolytlösung vom Potential 0 eine Elektrode eingetaucht, deren Oberfläche gegen diese Lösung eine Potentialdifferenz ψ besitzt. Der Übergang von ψ auf 0 wird dann stattfinden in einer Schicht von endlicher Dicke, welche durch die obigen Überlegungen gegeben wird. Benutzen wir (12) und nennen wir z eine Koordinate senkrecht zur Elektrodenoberfläche, so ist nämlich

$$\psi = \Psi e^{-\varkappa z}$$

ein Ansatz, der (12) befriedigt. Da das rechte Glied von (12) im Sinne der Poissonschen Gleichung $-\frac{4\pi}{D}\varrho$ bedeutet, so ist also die mit dem angegebenen Potential verknüpfte Ladungsdichte

1) Wir haben auch den Einfluß der folgenden Glieder in der Entwicklung von $\operatorname{Sin}\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ untersucht und konnten dabei feststellen, daß dieser Einfluß auf das Endresultat sehr geringfügig ist. Der Kürze halber wird von der Mitteilung dieser Rechnungen Abstand genommen.

$$\varrho = -\frac{D\varkappa^2}{4\pi}\psi e^{-\varkappa z}.$$

Nach dieser Formel mißt demnach $\frac{1}{\varkappa}$ diejenige Länge, auf der die elektrische Dichte der Ionenatmosphäre auf den $e$ten Teil abnimmt. Unsere charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ ist ein Maß für die Dicke einer solchen Ionenatmosphäre, (d. h. der bekannten Helmholtzschen Doppelschicht); nach (11) ist dieselbe abhängig von Konzentration, Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels[1]).

Nachdem die Bedeutung der Länge $\frac{1}{\varkappa}$ klargestellt ist, soll nunmehr (12) benutzt werden, um die Potential- und Dichteverteilung in der Umgebung des hervorgehobenen Ions mit der Ladung $+\varepsilon$ zu bestimmen. Wir nennen den Abstand von diesem Ion r und führen in (12) räumliche Polarkoordinaten ein. Dann wird (12)

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = \varkappa^2\psi, \qquad (12')$$

und diese Gleichung hat die allgemeine Lösung

$$\psi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A'\frac{e^{\varkappa r}}{r}. \qquad (13)$$

Da ψ im Unendlichen verschwindet, muß $A' = 0$ sein; die Konstante A dagegen muß aus den Verhältnissen in der Nähe des Ions bestimmt werden. Diese Bestimmung wollen wir in zwei Schritten a) und b) ausführen, indem wir unter a) die Annahme machen, daß die Dimensionen des Ions keine Rolle spielen; unter b) die endliche Größe der Ionen in Betracht ziehen. Die Überlegungen unter a) liefern dann das Grenzgesetz für große Verdünnungen, während unter b) die Änderungen fallen, welche an diesem Grenzgesetz für größere Konzentrationen vorzunehmen sind.

a) Ionendurchmesser verschwindend.

Das Potential einer einzigen Punktladung ε in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D wäre

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r},$$

falls in dem Medium keine andern Ionen vorhanden sind. Mit diesem Ausdruck muß unser Potential (13) für unendlich kleine Entfernungen übereinstimmen, also ist

$$A = \frac{\varepsilon}{D}$$

zu setzen und das gesuchte Potential wird:

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r} - \frac{\varepsilon}{D}\frac{1-e^{-\varkappa r}}{r}. \qquad (14)$$

Wir haben gleich das Potential in zwei Bestandteile zerlegt, von denen das erste das durch die umgebenden Ionen unbeeinflußte Potential ist, und von denen der zweite Teil das von der Ionenatmosphäre herrührende Potential darstellt. Für kleine Werte von r wird der Wert dieses letzteren Potentials gleich

$$-\frac{\varepsilon}{D}\varkappa;$$

die potentielle Energie u, welche das hervorgehobene Ion $+\varepsilon$ gegen seine Umgebung besitzt, beträgt also[1])

$$u = -\frac{\varepsilon^2}{D}\varkappa. \qquad (15)$$

Hat man nun eine Reihe von Ladungen e_i und beträgt das Potential jeweilig am Orte einer Ladung ψ_i, so ist nach den Gesetzen der Elektrostatik die gesamte potentielle Energie

$$U_e = \tfrac{1}{2}\sum e_i\psi_i.$$

In unserm Falle, wo N positive Ionen vorhanden sind, von denen jedes gegen seine Umgebung die Potentialdifferenz $-\frac{\varepsilon}{D}\varkappa$ hat, und außerdem N-negative Ionen mit der Potentialdifferenz $+\frac{\varepsilon}{D}\varkappa$ hinzukommen, wird demnach die gesuchte potentielle Energie[2])

$$U_e = \frac{N\varepsilon}{2}\left(-\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) - \frac{N\varepsilon}{2}\left(+\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) = -\frac{N\varepsilon^2\varkappa}{D}. \qquad (16)$$

Dabei ist $\varkappa$ als Funktion der Konzentration durch (11) gegeben, so daß die potentielle Energie der Ionenlösung der zweiten Wurzel aus der Konzentration und nicht wie bei Ghosh

1) Es zeigte sich nachträglich die Übereinstimmung der obigen Resultate über die Doppelschicht mit Rechnungen von M. Gouy. Journ. de phys. (4). 9. 457, 1910 zur Theorie des Kapillarelektrometers. Vielleicht dürfen wir noch darauf aufmerksam machen, daß in diesem Falle die unverkürzte Gleichung (10) eine einfache Lösung zuläßt.

1) Außer dem in der Einleitung erwähnten graphischen Resultat enthält die Milnersche Arbeit eine Fußnote, (Phil. Mag. **23**, 575, 1912), wonach im Falle des obigen Textes in unserer Bezeichnungsweise

$$u = -\frac{\varepsilon^2}{D}\varkappa\sqrt{\frac{\pi}{2}}.$$

Eine Ableitung dieser Formel fehlt, sie unterscheidet sich von unserem Resultat durch den Faktor $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$.

2) Da es uns nur um die gegenseitige potentielle Energie zu tun ist, muß für ψ_i nicht der Wert des ganzen Potentials, sondern nur der Teil, der von den umgebenden Ladungen herrührt, genommen werden, stets berechnet für den Punkt, in dem sich die Ladung e_i befindet.

der dritten Wurzel derselben Größe proportional wird.

b) Ionendurchmesser endlich.

Wir bemerkten früher, daß die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ bei Konzentrationen von 1 Mol pro Liter die Kleinheit molekularer Dimensionen erreicht. Es muß deshalb bei solchen Konzentrationen unstatthaft sein, das Ion endlicher, molekularer Größe durch eine Punktladung zu ersetzen, so wie das unter a) geschah. Dem Sinne unserer auf der Poissonschen Gleichung aufgebauten Rechnung würde es nicht entsprechen, wollte man detaillierte Vorstellungen über die gegenseitigen Annäherungsabstände der Ionen einführen. Wir wollen vielmehr im Folgenden ein Bild zugrunde legen, wonach ein Ion angesehen wird als eine Kugel vom Radius a, deren Inneres zu behandeln ist wie ein Medium mit der Dielektrizitätskonstante D und in deren Mittelpunkt die Ladung $+\varepsilon$, oder $-\varepsilon$ als Punktladung vorhanden ist. Die Größe a mißt dann offenbar nicht den Ionenradius, sondern steht für eine Länge, welche einen Mittelwert bildet für den Abstand bis auf welchen die umgebenden, sowohl positiven, wie negativen Ionen an das hervorgehobene Ion herankommen können. Dementsprechend wäre a bei völlig gleichdimensionierten positiven und negativen Ionen z. B. von der Größenordnung des Ionendurchmessers zu erwarten. Dabei ist im allgemeinen dieser Ionendurchmesser noch nicht als Durchmesser des wirklichen Ions anzusehen, da die Ionen voraussichtlich ihrer Hydratation entsprechend von einer fest haftenden Schicht Wassermoleküle umgeben zu denken sind. Wir können also durch die oben auseinandergesetzte schematische Berücksichtigung mit Hilfe der Länge a nur eine Näherung an die Wirklichkeit erreichen. Die Diskussion praktischer Fälle (vgl. später) wird allerdings zeigen, daß diese Näherung praktisch eine recht weitgehende ist.

Für das Potential um ein hervorgehobenes Ion ist nach wie vor zu setzen

$$\psi = A \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{17}$$

nur muß die Konstante A jetzt anders bestimmt werden. Nach unseren Voraussetzungen wird im Inneren der Ionenkugel (für ein positives Ion)

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r} + B \tag{17'}$$

zu setzen sein. Die Konstanten A und B sind aus den Grenzbedingungen an der Oberfläche der Kugel zu bestimmen. Dort, d. h. für $r = a$, müssen sowohl die Potentiale ψ, wie auch die Feldstärken $-\frac{d\psi}{dr}$ stetig ineinander übergehen. Danach wird

$$\left.\begin{aligned} A\frac{e^{-\varkappa a}}{a} &= \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{a} + B, \\ A \cdot e^{-\varkappa a}\frac{1+\varkappa a}{a^2} &= \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{a^2}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

somit

$$A = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}, \quad B = -\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{18'}$$

Der Wert von B stellt das Potential dar, das im Mittelpunkt der Ionenkugel von der Ionenatmosphäre erzeugt wird; demnach erhält man für die potentielle Energie eines positiven Ions gegen seine Umgebung den Ausdruck

$$u = -\frac{\varepsilon^2\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{19}$$

Wie der Vergleich mit (15) zeigt, kommt die Berücksichtigung der Ionengröße lediglich in dem Faktor $1/(1+\varkappa a)$ zum Ausdruck. Für kleine Konzentrationen (n klein) wird nach (11) auch $\varkappa$ klein und die Energie nähert sich ihrem früher für unendlich kleine Ionen angegebenen Wert. Für große Konzentrationen ($\varkappa$ groß) dagegen, nähert sich u allmählich der Größe

$$-\frac{\varepsilon^2}{Da},$$

so daß unsere charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ ihren Einfluß einbüßt, gegen die neue, die Ionengröße messende Länge a.

Mit Hilfe von (19) ergibt sich ähnlich wie unter a) für die gesamte elektrische Energie der Ionenlösung der Ausdruck

$$U_e = -\frac{N}{2}\frac{\varepsilon^2\varkappa}{D}\left[\frac{1}{1+\varkappa a_1} + \frac{1}{1+\varkappa a_2}\right], \tag{20}$$

wenn wir, wie das offenbar angezeigt ist, die positiven Ionen durch einen Radius a_1, die negativen aber durch einen andern Radius a_2 charakterisieren. Wir könnten nun (16) oder (20) sofort benutzen, um gemäß den Ausführungen in § 2 unsere thermodynamische Funktion zu bestimmen. Indessen wollen wir zuerst den (20) entsprechenden Ausdruck für die Energie einer beliebigen Ionenlösung angeben, indem wir die im Interesse der Übersichtlichkeit eingeführte Beschränkung auf ein-einwertige Salze nunmehr aufheben.

§ 4. Die potentielle Energie einer beliebigen Ionenlösung.

In einer Lösung seien vorhanden

$$N_1 \ldots N_i \ldots N_s$$

Ionen verschiedener Art mit den Ladungen

$$z_1 \dots z_i \dots z_s,$$

so daß die ganzen Zahlen $z_1 \dots z_i \dots z_s$ die Wertigkeiten messen und sowohl positiv wie negativ sein können. Da die Gesamtladung Null ist, muß

$$\sum N_i z_i = 0$$

sein. Neben den Gesamtzahlen N_i seien außerdem die Ionenzahlen pro cm³

$$n_1 \dots n_i \dots n_s$$

eingeführt.

Es wird wieder irgendein Ion hervorgehoben und um dieses das Potential bestimmt nach der Poissonschen Gleichung

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\varrho.$$

Die Dichte der Ionen $i$ter Art ergibt sich nach dem Boltzmannschen Prinzip zu

$$n_i e^{-z_i \frac{\varepsilon\psi}{kT}},$$

so daß

$$\varrho = \varepsilon \sum n_i z_i e^{-z_i \frac{\varepsilon\psi}{kT}},$$

und die Grundgleichung wird

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\sum n_i z_i e^{-z_i \frac{\varepsilon\psi}{kT}}. \qquad (21)$$

Benutzen wir wieder die Entwicklung der Exponentialfunktion des vorigen Paragraphen, so wird statt (21) praktisch die Gleichung

$$\Delta\psi = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_i z_i^2 \psi \qquad (21')$$

zugrunde zu legen sein, da wegen der Bedingung

$$\sum n_i z_i = 0$$

das erste Entwicklungsglied verschwindet. Im allgemeinen Falle ist also das Quadrat $\frac{1}{\varkappa^2}$ unserer charakteristischen Länge zu definieren durch die Gleichung[1])

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_i z_i^2, \qquad (22)$$

während die Potentialgleichung ihre frühere Form

$$\Delta\psi = \varkappa^2\psi$$

beibehält.

Nun werde wieder irgendein Ion hervorgehoben und das Potential ψ in dessen Umgebung bestimmt. In Übereinstimmung mit den Ausführungen des vorhergehenden Paragraphen wird wieder

$$\psi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

für das Feld außerhalb des Ions.

Hat das Ion die Ladung $z_i\varepsilon$ und kommt für dieses ein Annäherungsabstand a_i in Frage, so wird im Innern der Ionenkugel

$$\psi = \frac{z_i\varepsilon}{D}\frac{1}{r} + B,$$

während die Konstanten A und B sich ergeben zu

$$A = \frac{z_i\varepsilon}{D}\frac{e^{\varkappa a_i}}{1+\varkappa a_i}, \qquad B = -\frac{z_i\varepsilon\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a_i}.$$

Dem angegebenen Werte von B entspricht die potentielle Energie

$$u = -\frac{z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a_i}$$

des hervorgehobenen Ions gegen seine Ionenatmosphäre, während die gesamte elektrische Energie der Ionenlösung, wie leicht ersichtlich, den Betrag

$$U_e = -\sum \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{2 D}\frac{1}{1+\varkappa a_i} \qquad (23)$$

erreicht. Die reziproke Länge $\varkappa$ ist dabei im allgemeinen Falle durch (22) definiert[1]).

§ 5. Das elektrische Zusatzglied zum thermodynamischen Potential.

In § 2 kamen wir zum Resultat, daß das von der gegenseitigen Wirkung der Ionen herrührende Glied im Potential

$$G = S - \frac{U}{T}$$

zu bestimmen war nach der Gleichung

$$G_e = \int \frac{U_e}{T^2} dT.$$

Benutzen wir nun für U_e, um gleich den allgemeinen Fall zu erledigen, den in (23) angegebenen Ausdruck, so ist bei der Integration zu bedenken, daß nach (22) die in diesem Ausdruck vorkommende reziproke Länge die Temperatur enthält. Übersichtlicher wird die Rechnung, wenn zunächst aus (22) geschlossen wird

$$2\varkappa d\varkappa = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{Dk}\sum n_i z_i^2 \frac{dT}{T^2},$$

wobei D als temperaturunabhängig angesehen wird[2]), und dann als Integrationsvariable nicht T, sondern $\varkappa$ benutzt wird. So ergibt sich

1) Da für ein-einwertige Salze $n_1 = n_2 = n$ und $z_1 = -z_2 = 1$, so stimmt der allgemeine Ausdruck (22) für $\varkappa^2$ mit dem früher (vgl. 11) für diesen Spezialfall angegebenen überein.

1) Aus dem angegebenen Ausdruck für U_e kann unmittelbar auf die Verdünnungswärme geschlossen werden. Wir überzeugten uns, daß der theoretische Wert den Beobachtungen entspricht.

2) Tatsächlich ergibt eine direkte kinetische Theorie des osmotischen Druckes, über welche an anderer Stelle (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique) berichtet wird, die Gültigkeit des endgültigen Ausdrucks für G_e unabhängig von dieser Annahme. Für eine Diskussion der thermodynamischen Rechnung können wir verweisen auf B. A. M. Cavanagh, Phil. Mag. **43**, 606, 1922.

$$G_\epsilon = \frac{k}{4\pi \sum n_i z_i^2} \sum N_i z_i^2 \int \frac{\varkappa^2 d\varkappa}{1+\varkappa a_i} \quad (24)$$

Setzt man abkürzend die Zahl

$$\varkappa a_i = x_i, \quad (25)$$

so findet man

$$\int_{\varkappa=0}^{\varkappa=\varkappa} \frac{\varkappa^2 d\varkappa}{1+\varkappa a_i} = \frac{1}{a_i^3} \int_{u=0}^{u=x_i} \frac{u^2 du}{1+u} = \frac{1}{a_i^3} \left\{ \text{const} + \log(1+x_i) - 2(1+x_i) + \tfrac{1}{2}(1+x_i)^2 \right\}.$$

Die Integrationskonstante ist so zu bestimmen, daß in der Grenze für unendliche Verdünnung der elektrische Zusatz G_ϵ zum Gesamtpotential verschwindet. Da $\varkappa$ nach (22) proportional $\sqrt{\sum n_i z_i^2}$ ist, so entspricht $\varkappa = 0$ dem Falle der unendlichen Verdünnung. Dementsprechend muß die Konstante in der geschweiften Klammer so bestimmt werden, daß für $x_i = 0$ der Klammerausdruck ebenfalls verschwindet, und da in dieser Grenze

$$\log(1+x_i) - 2(1+x_i) + \tfrac{1}{2}(1+x_i)^2$$

den Wert $-\frac{3}{2}$ annimmt, so ist

$$\text{const.} = \tfrac{3}{2}$$

zu setzen. Damit wird dann

$$\int \frac{\varkappa^2 d\varkappa}{1+\varkappa a} = \frac{1}{a_i^3} \left\{ \tfrac{3}{2} + \log(1+x_i) - 2(1+x_i) + \tfrac{1}{2}(1+x_i)^2 \right\}$$

und

$$G_\epsilon = \frac{k}{4\pi \sum n_i z_i^2} \sum \frac{N_i z_i^2}{a_i^3} \left\{ \tfrac{3}{2} + \log(1+x_i) - 2(1+x_i) + \tfrac{1}{2}(1+x_i)^2 \right\}. \quad (26)$$

Die Funktion in der geschweiften Klammer hat nach Potenzen von x_i entwickelt die Form

$$\tfrac{3}{2} + \log(1+x_i) - 2(1+x_i) + \tfrac{1}{2}(1+x_i)^2 = -\frac{x_i^3}{3} - \frac{x_i^4}{4} + \frac{x_i^5}{5} - \frac{x_i^6}{6} + \cdots;$$

setzt man deshalb abkürzend

$$\chi_i = \chi(x_i) = \frac{3}{x_i^3} \left\{ \tfrac{3}{2} + \log(1+x_i) - 2(1+x_i) + \tfrac{1}{2}(1+x_i)^2 \right\}, \quad (27)$$

so nähert sich χ für kleine Konzentrationen dem Werte 1 und ist entwickelbar in der Form

$$\chi_i = 1 - \tfrac{3}{4} x_i + \tfrac{3}{5} x_i^2 - \cdots. \quad (27')$$

Unter Einführung dieser Funktion und Berücksichtigung der Definitionsgleichung (22) für $\varkappa^2$, läßt sich unser Zusatz zum thermodynamischen Potential auch auf die Form bringen[1])

$$G_\epsilon = \sum N_i \frac{z_i^2 \epsilon^2}{DT} \frac{\varkappa}{3} \chi_i, \quad (28)$$

wobei der Übersichtlichkeit wegen der Ausdruck (22) für $\varkappa$, wonach

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\epsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2$$

ist, noch einmal auch hier explizite wiederholt sei.

Für kleine Konzentrationen entfällt daher in G_ϵ auf jedes Ion ein Beitrag, der proportional $\varkappa$, d. h. proportional der Wurzel aus der Konzentration ist. Würde man die endlichen Abmessungen der Ionen vernachlässigen, so wäre nach (27′) und (25) χ_i durchweg gleich 1 zu setzen und jene Abhängigkeit würde als für alle Konzentrationen gültig erscheinen. Die ganze Abhängigkeit von der Ionengröße, welche den individuellen Eigenschaften der Ionen Rechnung trägt, wird also durch die Funktion χ nach (27) oder (27′) gemessen. In der Grenze für große Verdünnungen verschwindet aber dieser Einfluß, und die Ionen unterscheiden sich nur mehr sofern ihre Wertigkeit verschieden ist.

§ 6. Osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung.

Nach den Ausführungen des § 2, mit Rücksicht auf (7), (7′) und (7″) wird die thermodynamische Funktion Φ der Lösung dargestellt dnrch den Ausdruck

$$\Phi = \sum_0^s N_i (\varphi_i - k \log c_i) + \sum_1^t N_i \frac{z_i^2 \epsilon^2}{3D} \frac{\varkappa}{T} \chi_i. \quad (29)$$

Dabei ist für den elektrischen Zusatz zu Φ die Gleichung (28) benutzt, in der $\chi_i = \chi(x_i) = \chi(\varkappa a_i)$ durch (27) gegeben ist und, wie im vorigen Paragraphen auseinandergesetzt wurde, in der Grenze für unendlich kleine Konzentrationen dem Werte 1 zustrebt. $\varkappa$ ist unsere reziproke charakteristische Länge, definiert durch (22), wonach

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\epsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2.$$

Nach dem im Planckschen Lehrbuch der Thermodynamik eingeschlagenen Verfahren können nun die Gesetze der in der Überschrift genannten Erscheinungen alle durch Differentiation aus (29) erschlossen werden. Die Bedingung für das Gleichgewicht beim Übergang einer Menge δN_0-Moleküle des Lösungs-

[1]) Der elektrische Zusatzdruck p_ϵ, von dem in § 2 Gleichung (6′) die Rede war, ergibt sich aus dieser Formel. Der dort angegebene Zahlenwert wurde in dieser Weise berechnet.

mittels aus der Lösung in die jeweilige andere Phase lautet bekanntlich

$$\delta\Phi + \delta\Phi' = 0,$$

wenn Φ' das thermodynamische Potential jener zweiten Phase bedeutet. Wir setzen

$$\Phi' = N_0' \varphi_0' \qquad (30)$$

und wollen die Rechnung ausführen für den Fall des Gleichgewichtes zwischen Lösung und ausgefrorenem Lösungsmittel, mit Rücksicht auf die Tatsache, daß für die Gefrierpunktserniedrigung als Funktion der Konzentration die ausgedehntesten und zuverlässigsten Messungen vorliegen. Wir lassen nun N_0 um δN_0 und N_0' um $\delta N_0'$ variieren und erhalten dann sofort

$$\delta(\Phi + \Phi') = \varphi_0' \delta N_0' + (\varphi_0 - k \log c_0)\,\delta N_0 + \\ + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} \delta N_0, \qquad (31)$$

da wie leicht ersichtlich

$$\sum_0^s N_i \delta \log c_i = \sum_0^s N_i \frac{\partial \log c_i}{\partial N_0} \delta N_0$$

den Wert Null hat.

Da nun

$$\delta N_0' = -\delta N_0$$

ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\varphi_0' - \varphi_0 = -k \log c_0 + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0}; \qquad (32)$$

sie wäre in dieser Form für alle in der Überschrift genannten Erscheinungen zu verwerten und stellt eine Beziehung dar zwischen Druck, Temperatur und Konzentrationen.

In der Definition von $\varkappa$ stellt n_i die Ionenzahl $i$ter Art pro Volumeneinheit dar, so daß

$$n_i = \frac{N_i}{V}$$

ist, andererseits ist der ganzen Formulierung wie bei Planck für das Volumen V der lineare Ansatz

$$V = \sum_0^s n_i v_i = n_0 v_0 + \sum_1^s n_i v_i$$

zugrunde gelegt. Nach (22) wird demnach

$$2\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum z_i^2 \frac{N_i v_0}{V^2} = \\ = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{v_0}{V} \sum n_i z_i^2;$$

unter nochmaliger Heranziehung dieser Definitionsgleichung hat man also

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} = -\frac{\varkappa}{2} \frac{v_0}{V},$$

und unsere Gleichgewichtsbedingung nimmt die Form an:

$$\varphi_0 - \varphi_0' = k \log c_0 + v_0 \sum_1^s n_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{6DT} \varkappa \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}. \qquad (32')$$

Die für die fraglichen Effekte charakteristische Konzentrationsfunktion

$$\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}$$

läßt sich leicht nach (27) berechnen. Nennen wir sie σ_i, so ergibt sie sich unter Beibehaltung der Abkürzung

$$x_i = \varkappa a_i$$

zu

$$\sigma_i = \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} = \\ = \frac{3}{x_i^3}\left[(1 + x_i) - \frac{1}{1 + x_i} - 2\log(1 + x_i)\right]. \qquad (33)$$

Für kleine Werte von x_i gilt die Entwicklung

$$\sigma_i = 1 - \tfrac{3}{5} x_i + \tfrac{9}{70} x_i^2 - 2 x_i^3 + \ldots = \\ = \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} 3 \frac{\nu - 1}{\nu + 3} x_i^\nu,$$

so daß σ_i für kleine Konzentrationen dem Werte 1 zustrebt; für große Konzentrationen verschwindet σ_i wie $3/x_i^2$. Die folgende Tabelle enthält Zahlenwerte für σ als Funktion von $x = \varkappa a$; Fig. 1 stellt den Verlauf der Funktion graphisch dar.

Tabelle I.

x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$
0	1,000	0,4	0,598	0,9	0,370	3,0	0,1109
0,05	0,929	0,5	0,536	1,0	0,341	3,5	0,0898
0,1	0,855	0,6	0,486	1,5	0,238	4,0	0,0742
0,2	0,759	0,7	0,441	2,0	0,176	4,5	0,0628
0,3	0,670	0,8	0,403	2,5	0,136	5,5	0,0540

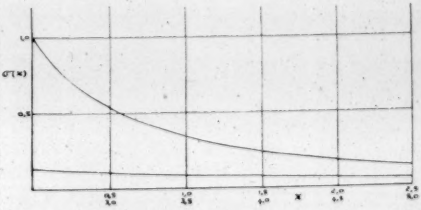


Fig. 1.

Weil wir später Gelegenheit nehmen müssen, auch auf die Gefrierpunktserniedrigung konzentrierter Lösungen einzugehen, so empfiehlt es sich, die Werte jener Erniedrigung aus (32′) zu berechnen, ohne zunächst alle Vereinfachungen einzuführen, welche bei ganz verdünnten Lösungen gestattet sind. Die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels sei T_0, die Gefriertemperatur der Lösung $T_0 - \Delta$, die Schmelzwärme des gefrorenen Lösungsmittels q, die spezifische Wärme des flüssigen Lösungsmittels

bei konstantem Druck c_p und dieselbe Größe für das gefrorene Lösungsmittel c_p'. Dabei sollen die drei letzteren Größen durchweg je auf ein wirkliches Molekül bezogen sein, so daß sie die gebräuchlichen Molgrößen, dividiert durch die Loschmidtsche Zahl darstellen. Nach der Definitionsgleichung für φ wird dann

$$\varphi_0 - \varphi_0' = -\frac{A}{T_0}\frac{q}{T_0} + \frac{A^2}{T_0^2}\left[(c_p - c_p') - \frac{2q}{kT_0}\right].$$

Für c_0 kann

$$c_0 = 1 - \sum_1^s c_i$$

eingesetzt werden. Da weiter

$$\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} = \sigma_i$$

gesetzt wurde, folgt schließlich

$$\frac{A}{T_0}\frac{q}{kT_0} - \frac{A^2}{T_0^2}\left(\frac{c_p - c_p'}{2k} - \frac{q}{kT_0}\right) = \\ = -\log\left(1 - \sum_1^s c_i\right) - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_1^s \nu_0 n_i z_i^2 \sigma_i.$$

Wird die Loschmidtsche Zahl N genannt, so ist

$$Nq = Q$$

die Schmelzwärme eines Mols,

$$Nk = R$$

die Gaskonstante und

$$Nc_p = C_p \text{ bzw. } Nc_p' = C_p'$$

die spezifische Wärme pro Mol flüssiges, bzw. festes Lösungsmittel, so daß man auch schreiben kann

$$\left.\begin{aligned}&\frac{A}{T_0}\frac{Q}{RT_0} - \frac{A^2}{T_0^2}\left(\frac{C_p - C_p'}{2R} - \frac{Q}{RT_0}\right) = \\ &= -\log\left(1 - \sum_1^s c_i\right) - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_1^s \nu_0 n_i z_i^2 \sigma_i.\end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Für kleine Konzentrationen kann erstens A^2/T_0^2 neben A/T_0 vernachlässigt werden, zweitens kann

$$-\log\left(1 - \sum_1^s c_i\right) = \sum_1^s c_i$$

gesetzt werden, und drittens kann das Gesamtvolumen mit dem Volumen des Wassers identifiziert werden, indem die Zahl der gelösten Ionen als unendlich klein gegen die Zahl der Wassermoleküle angesehen wird. Dem entspricht es, wenn gesetzt wird

$$\nu_0 n_i = \frac{\nu_0}{V} N_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{N_i}{N_0 + \sum_1^s \nu_i N_i} = c_i.$$

Mit diesen Vernachlässigungen erhält man[1])

$$\frac{A}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = \sum_1^s c_i\left(1 - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT} z_i^2 \sigma_i\right), \quad (35)$$

wogegen unter denselben Annahmen die klassische Formel

$$\frac{A}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = \sum_1^s c_i \quad (35')$$

lautet.

§ 7. Die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

Das Charakteristische der elektrischen Wirkung der Ionen tritt besonders deutlich hervor in den Grenzgesetzen für große Verdünnungen, wie sie durch (35) dargestellt werden. Wir wollen deshalb die Formeln und Gesetze für diesen Grenzfall besonders behandeln. Die Formel (35) ist anwendbar auf den allgemeinen Fall, daß ein Gemisch von mehreren Elektrolyten vorliegt, die außerdem eventuell nur teilweise in Ionen zerfallen sind. Wir betrachten hier den besonderen Fall, daß eine einzige Molekülart gelöst wurde. Das Molekül sei vollständig in Ionen zerfallen und bestehe aus s Ionenarten, numeriert mit $1, \ldots\ldots i, \ldots\ldots s$, sodaß

$$\nu_1, \quad \ldots \nu_i, \quad \ldots \nu_s$$

Ionen der Arten $1, \ldots\ldots i, \ldots\ldots s$ das Molekül aufbauen. Die mit jedem dieser Ionen verbundenen Ladungen seien

$$z_1\varepsilon, \quad \ldots z_i\varepsilon, \quad \ldots z_s\varepsilon.$$

(Bei H_2SO_4 zerfallen in den Ionen H und SO_4, wäre z. B.

$$\nu_1 = 2, \quad \nu_2 = 1, \quad z_1 = +1, \quad z_2 = -2,$$

wenn der Index 1 auf die H-Ionen und der Index 2 auf die SO_4-Ionen bezogen wird.)

Da das Molekül als Ganzes ungeladen ist, gilt

$$\sum_1^s \nu_i z_i = 0.$$

Die Lösung bestehe nun aus N_0-Molekülen Lösungsmittel und N-Molekülen des zugesetzten Elektrolyten, wobei N als klein gegen N_0 angesehen wird. Dann ist

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + \sum_1^s N_i} = \frac{N_i}{N_0}$$

Bedenkt man, daß

$$N_i = \nu_i N$$

ist, und nennt die auf die gelöste Molekülart bezogene Konzentration c, sodaß in der hier benutzten Näherung

$$c = \frac{N}{N_0},$$

1) Es ist nicht nötig, zwischen Ionen und ungeladenen Molekülen einen Unterschied zu machen; kommen beide vor, so hat man für letztere einfach $z_i = 0$ zu setzen. Sind alle Einzelheiten ungeladen, dann werden naturgemäß (35) und (35') identisch.

so wird

$$c_i = \nu_i c.$$

Die Gleichung (35) für die Gefrierpunktserniedrigung wird dann

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = f_0 \Sigma c_i = f_0 c \Sigma \nu_i \qquad (36)$$

mit

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT}\frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i} \qquad (37)$$

Die Größe f_0 ist der in der Einleitung erwähnte osmotische Koeffizient, denn $f_0 = 1$ würde dem Übergang zur klassischen Theorie entsprechen, wie (35') zeigt. Nennt man noch Δ_k die nach der klassischen Theorie berechnete Gefrierpunktserniedrigung, so ist

$$\frac{\Delta}{\Delta_k} = f_0$$

oder

$$1 - f_0 = \frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}.$$

Die Beziehung (37) zeigt also zunächst in qualitativer Hinsicht, daß die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung kleiner sein muß, als die nach der klassischen Theorie zu erwartende, ein Resultat, das sich für verdünnte Elektrolytlösungen durchweg bestätigt. Die in (37) vorkommenden Abkürzungen $\varkappa$ und σ sind durch die Formeln (22) und (33) (letztere nebst zugehöriger Tabelle) bestimmt. Wie im vorigen Paragraphen auseinandergesetzt wurde, mißt σ_i den Einfluß der endlichen Ionengröße und dieser verschwindet bei ganz geringen Konzentrationen, da dann σ dem Werte 1 zustrebt. Beschäftigen wir uns demnach zunächst mit dem Grenzgesetz, das für ganz große Verdünnungen Gültigkeit haben sollte, so gilt in diesem Grenzfalle

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT}\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i} \qquad (38)$$

Andrerseits gilt nach (22)

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma n_i z_i^2,$$

da aber

$$n_i = \nu_i \frac{N}{V} = \nu_i n$$

ist, unter Einführung der Volumenkonzentration n der gelösten Moleküle, so ist auch

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi n \varepsilon^2}{DkT}\Sigma \nu_i z_i^2.$$

Für ganz geringe Konzentrationen folgt demnach

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma \nu_i}\left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}\right)^{3/2}, \qquad (38')$$

wobei $n\Sigma\nu_i$ die Gesamtionenzahl im cm³ der Lösung darstellt und

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}\right)^{3/2} \qquad (39)$$

als Wertigkeitsfaktor bezeichnet werden soll, da er den Einfluß der Ionenwertigkeiten z_i auf die Erscheinungen mißt. Am besten ist es, wenn man nicht f_0 selber, sondern die Abweichung von 1 der Betrachtung unterzieht und so für ganz geringe Konzentrationen schreibt:

$$1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma \nu_i}. \qquad (40)$$

Diese Formel drückt nun erstens aus, wie die Abweichungen $1 - f_0$ von der Konzentration abhängen, und zwar behauptet sie in dieser Hinsicht:

Satz 1.

Für alle Elektrolyte sind in der Grenze für geringe Konzentrationen die prozentualen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Wert der Wurzel aus der Konzentration proportional.

Daß es möglich ist, dieses Gesetz als allgemeines Gesetz auszusprechen, rührt daher, daß alle Elektrolyten für große Verdünnungen als völlig in Ionen zerfallen angesehen werden können. Freilich sind es nur die starken Elektrolyte, bei denen jenes Gebiet des vollständigen Zerfalls praktisch erreicht wird.

An zweiter Stelle macht (39) eine Aussage über den Einfluß der Ionenwertigkeit, die folgendermaßen formuliert werden kann:

Satz 2.

Zerfällt das gelöste Molekül in $\nu_1, \ldots \nu_i, \ldots \nu_s$ Ionen verschiedener Art $1, \ldots i, \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1, \ldots z_i, \ldots z_s$, so sind für geringe Konzentrationen die prozentualen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Wert einem Wertigkeitsfaktor w proportional, welcher sich berechnet zu

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}\right)^{3/2}.$$

Als Beispiel für die Berechnung dieses Wertigkeitsfaktors gelte die folgende Tabelle, bei der in der linken Spalte der Typus des Salzes durch ein Beispiel festgelegt, und in der rechten Spalte der Wert von w angegeben ist:

Tabelle II.

Typus	Wertigkeitsfaktor w
KCl	$1 = 1$
$CaCl_2$	$2\sqrt{2} = 2{,}83$
$CuSO_4$	$4\sqrt{4} = 8$
$AlCl_3$	$3\sqrt{3} = 5{,}20$
$Al_2(SO_4)_3$	$6\sqrt{6} = 16{,}6$

Der Einfluß der Ionen wächst also beträchtlich mit zunehmender Wertigkeit, was ebenfalls dem qualitativen Befunde entspricht.

An dritter Stelle hat schließlich das Lösungsmittel einen Einfluß, und zwar im Sinne der bekannten Nernstschen Anregung zur Erklärung der ionisierenden Kraft von Lösungsmitteln großer Dielektrizitätskonstante. Nach (40) hat man

Satz 3.

Für geringe Konzentrationen sind die prozentualen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Wert umgekehrt proportional der $3/2$ten Potenz der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

Die übrigen noch in (40) vorkommenden Konstanten sind die Ladung des elektrischen Elementarquantums $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. E., die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg und die Temperatur T, wobei letztere sowohl explicite wie implicite auftritt, da die Dielektrizitätskonstante D mit T variiert.

Hat man nun mit verdünnten Lösungen im gewöhnlichen Sinne zu tun, dann kann σ nicht mehr durch 1 ersetzt werden, und es tritt die Gleichung (37) in Kraft, welche explicite lautet:

$$1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6 DkT} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma \nu_i} \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i z_i^2}. \quad (41)$$

Wie die Tabelle I, sowie die ihr zugrunde liegende Formel (33) zeigt, nimmt σ_i mit zunehmender Konzentration immer weiter ab, und zwar schließlich wie

$$\frac{3}{x_i^2} = \frac{3}{\varkappa^2 a_i^2},$$

d. h. umgekehrt proportional der Konzentration, da $\varkappa$ der Wurzel dieser Größe proportional ist. Nach (41) muß also die Abweichung $1 - f_0$ zunächst für ganz geringe Konzentrationen proportional der Wurzel aus der Konzentration steigen, dann aber bei steigender Konzentration mit Rücksicht auf den Einfluß von σ, d. h. mit Rücksicht auf die endlichen Durchmesser der Ionen ein Maximum erreichen und endlich wieder umgekehrt proportional der Wurzel aus der Konzentration abnehmen. Wenn auch in dieser Aussage eine nicht ganz berechtigte Extrapolation auf größere Konzentrationen der für verdünnte Lösungen spezialisierten Formel (41) enthalten ist, so bleibt die Aussage auch bei näherer Betrachtung konzentrierterer Lösungen (vgl. § 9) qualitativ bestehen. Tatsächlich haben auch die Messungen ein Maximum der Abweichungen $1 - f_0$ als charakteristisches Merkmal der Kurven für die Gefrierpunktserniedrigung ergeben. Allerdings glauben wir, daß die Erscheinungen der Hydratation (vgl. den Schlußparagraphen) ebenfalls einen wesentlichen Einfluß auf die Erzeugung des Maximums besitzen. Ein zahlenmäßiger Vergleich der Theorie mit der Erfahrung wird in § 9 gegeben werden.

§ 8. Das Dissoziationsgleichgewicht.

Beschränkt man sich nicht nur auf starke Elektrolyte, so wird ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen ungespaltenen Molekülen und Ionen bestehen. Aber auch dieses Gleichgewicht wird nicht nach der klassischen Formel zu berechnen sein, weil hier ebenfalls die gegenseitigen elektrischen Kräfte der Ionen störend eingreifen werden. In welcher Weise das nach unserer Theorie quantitativ geschieht, soll hier berechnet werden. Wir gehen wieder aus von dem Ausdruck (29) für das thermodynamische Potential Φ der Lösung

$$\Phi = \sum_0^s N_i (\varphi_i - k \log c_i) + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3D} \frac{\varkappa}{T} \chi_i;$$

unter den Einzelteilchen, welche in der Lösung vorhanden sind, befinden sich dann sowohl geladene wie ungeladene. Für letztere ist einfach $z_i = 0$ zu setzen. Das Lösungsmittel sei mit dem Index 0 versehen. Nun nehmen wir in der bekannten Weise eine Variation der Zahlen N_i vor und berechnen die zugehörige Änderung des Potentials. Diese ergibt sich zu

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{i=s} \delta N_i (\varphi_i - k \log c_i) + \sum_{i=1}^{i=s} \delta N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \varkappa \chi_i + \sum_{i=1}^{i=s} N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa \chi_i)}{d\varkappa} \sum_{j=1}^{j=s} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_j} \delta N_j,$$

wenn man berücksichtigt, daß nach der Definitionsgleichung (22)

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{i=1}^{i=s} n_i z_i^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{i=1}^{i=s} \frac{N_i z_i^2}{V}$$

die Größe $\varkappa$ von allen Zahlen $N_1 \ldots N_s$ abhängen kann. Vertauscht man in der dritten Summe die Summationsindizes i und j, so kann $\delta\Phi$ auch auf die Form gebracht werden:

$$\delta\Phi = \delta N_0(\varphi_0 - k\log c_0) + \sum_{i=1}^{i=s}\delta N_i\left[\varphi_i - k\log c_i + \frac{\varepsilon^2}{3DT}\left(z_i^2\varkappa\chi_i + \sum_{j=1}^{j=s} N_j z_j^2 \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}\frac{\partial\varkappa}{\partial N_i}\right)\right].$$

Nach der Definition von $\varkappa$ kann aber $\frac{\partial\varkappa}{\partial N_i}$ ausgerechnet werden. Man erhält, falls für das Volumen der lineare Ansatz beibehalten wird,

$$\frac{\partial\varkappa}{\partial N_i} = \frac{\varkappa}{2\sum_1^s n_j z_j^2}\cdot\frac{z_i^2 - v_i\sum_1^s n_i z_i^2}{V}.$$

Nimmt man nun in üblicher Weise an, daß in der Lösung eine chemische Reaktion stattfinden kann, bei welcher die Proportion besteht

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \ldots \delta N_i : \ldots : \delta N_s = \\ = \mu_1 : \mu_2 : \ldots \mu_i : \ldots \mu_s,$$

so folgt aus dem angegebenen Wert der Variation des Potentials die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{i=1}^{i=s}\mu_i\log c_i = \sum_{i=1}^{i=s}\frac{\mu_i\varphi_i}{k} + \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_{i=1}^{i=s}\left\{2\mu_i z_i^2\chi_i + \mu_i(z_i^2 - v_i\sum_1^s n_j z_j^2)\frac{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}}{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2}\right\}. \quad (42)$$

Von der klassischen unterscheidet sich diese Bedingung durch das Zusatzglied rechter Hand. Führt man den Aktivitätskoeffizienten f_a ein, wie in der Einleitung, indem man setzt

$$\sum_1^s \mu_i\log c_i = \log(f_a K),$$

wobei K die klassische Gleichgewichtskonstante bedeutet, so ist der Aktivitätskoeffizient definiert durch die Beziehung

$$\log f_a = \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_{i=1}^{i=s}\left\{2\mu_i z_i^2\chi_i + \mu_i(z_i^2 - v_i\sum_1^s n_j z_j^2)\frac{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}}{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2}\right\}. \quad (43)$$

Nach dieser Formel ist es natürlich möglich, jedes an der Reaktion beteiligte Atom bzw. Molekül mit einem eigenen Aktivitätskoeffizienten zu versehen, indem man setzt

$$\log f_a = \mu_1\log f_a^1 + \ldots \\ \mu_i\log f_a^i + \ldots \mu_s\log f_a^s \quad (44)$$

mit

$$\log f_a^i = \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\left\{2z_i^2\chi_i + (z_i^2 - v_i\sum_1^s n_j z_j^2)\frac{\sum_1^s n_j z_j^2\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}}{\sum_1^s n_j z_j^2}\right\}. \quad (44')$$

Es wird dann aber, wie (44′) durch das Auftreten von $\varkappa$ zeigt, dieser auf eine bestimmte Atomart bezogene Koeffizient nicht nur von Größen abhängig, welche sich auf jene Atomart allein beziehen.

Auch hier sind wieder Vereinfachungen möglich bei Beschränkung auf kleinere Konzentrationen. In diesem Falle ist nämlich

$$v_i\sum_1^s n_j z_j^2$$

zu vernachlässigen neben z_i^2; man hat, wenn so verfahren wird, das Volumen der gelösten Substanz als verschwindend angesehen gegenüber dem Volumen der ganzen Lösung. So wird

$$\log f_a^i = \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}z_i^2\left\{2\chi_i + \frac{\sum_1^s n_j z_j^2\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}}{\sum_1^s n_j z_j^2}\right\}. \quad (45)$$

Schließlich kann dann noch der Grenzwert angegeben werden, dem der Aktivitätskoeffizient zustrebt bei größten Verdünnungen. In dieser Grenze, wo der Einfluß der Ionengröße verschwindet, kann $\chi = 1$ gesetzt werden und man erhält

$$\log f_a^i = \frac{\varepsilon^2\varkappa}{2DkT}z_i^2. \quad (45')$$

Da $\varkappa$ von den Eigenschaften aller Ionen abhängt (durch ihre Wertigkeit beeinflußt wird), so ist auch noch in diesem Grenzfalle der Einzelkoeffizient f_a^i nicht nur Funktion der Eigenschaften des $i$ten Ions. Wir verzichten darauf, das Grenzgesetz ausführlich zu diskutieren und bemerken nur, daß auch hier wieder in der Grenze Proportionalität von $\log f_a$ mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration besteht.

§ 9. Vergleich mit der experimentellen Erfahrung über Gefrierpunktserniedrigung.

In Fig. 2 geben wir zunächst eine Darstellung zur Veranschaulichung des charakteristischen

Verhaltens starker Elektrolyte. Auf der horizontalen Achse ist eine Größe $\nu\gamma$ aufgetragen, welche die Ionenkonzentration mißt, indem γ, wie schon früher ausgeführt, die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter ist[1]), während $\nu = \Sigma\nu_i$ die Anzahl Ionen bedeutet, in welche ein Molekül des Salzes zerfällt. Es wurden vier Vertreter KCl, K_2SO_4, $La(NO_3)_3$ und $MgSO_4$ von vier durch ihre Ionenwertigkeiten unterschiedenen Typen gewählt. KCl zerfällt in zwei einwertige, K_2SO_4 in zwei ein- und ein zweiwertiges, $La(NO_3)_3$ in drei ein- und ein dreiwertiges, $MgSO_4$ in zwei zweiwertige Ionen. Bezeichnen wir die nach der klassischen Theorie bei vollständiger Dissoziation zu erwartende Gefrierpunktserniedrigung mit Δ_k und die wirklich beobachtete mit Δ, so ist der Ausdruck

$$\Theta = \frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}, \qquad (46)$$

d. h. die prozentuale Abweichung vom klassischen Wert gebildet und als Ordinate aufgetragen worden. Nach § 7 kann auch

$$\Theta = 1 - f_0 \qquad (46')$$

gesetzt werden; Θ mißt, so dargestellt, die Abweichung des osmotischen Koeffizienten von seinem Grenzwerte 1. Da in wässeriger Lösung

$$\Delta_k = \nu\gamma \cdot 1{,}860^0 \qquad (47)$$

ist, entspricht ein Punkt der Abszissenachse für alle Elektrolyte einer Konzentration, die ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Kräfte stets dieselbe Gefrierpunktserniedrigung erzeugen sollte. Wir haben die beobachteten Werte allein eingetragen, ohne die entsprechenden Punkte durch eine Kurve zu verbinden, um jede Beeinflussung zu vermeiden. Dieses Verfahren ist indessen nur dadurch ermöglicht worden, daß in neuerer Zeit einige amerikanische Forscher ganz vorzügliche Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bei geringen Konzentrationen ausgeführt haben. Die Messungen der Fig. 2 stammen von Adams und Hall und Harkins[2]).

Es kommt klar zum Ausdruck, daß die Abweichung Θ nicht, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangen würde, für kleine Konzentrationen proportional der ersten oder sogar einer höheren Potenz der Konzentration steigt. Außer-

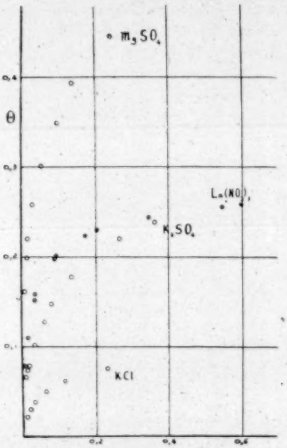


Fig. 2.

dem demonstrieren die Kurven den starken Einfluß der Ionenwertigkeit.

Unsere Theorie verlangt nun, daß bei ganz geringen Konzentrationen die prozentuale Abweichung Θ der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional wird, mit einem Proportionalitätsfaktor, der wesentlich von der Wertigkeit der Ionen abhängt. Nach (39) und (40) ist (wenn das Molekül zerfällt in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_s$ Ionen mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$)

$$\Theta = 1 - f_0 = w\frac{\varepsilon^2}{6DkT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}n\Sigma\nu_i} \qquad (48)$$

mit dem Wertigkeitsfaktor

$$w = \left(\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\Sigma\nu_i}\right)^{3/2}. \qquad (49)$$

Einmal soll nun die Anzahl Ionen n pro cm³ in der Konzentration γ, gemessen in Mol pro Liter, ausgedrückt werden. Wir nehmen für die Loschmidtsche Zahl den Wert $6{,}06 \cdot 10^{23}$ an, dann ist

$$n = 6{,}06 \cdot 10^{20}\gamma.$$

Weiter wird angenommen $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e.s.E., $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg, und da es sich im folgenden um Gefrierpunkte wässeriger Lösungen handelt, $T = 273$. Für die Dielektrizitätskonstante des Wassers nehmen wir die von Drude aus den Messungen berechnete Interpolationsformel, wonach bei 0° C

$$D = 88{,}23$$

wird[1]). Unter Benutzung dieser Zahlen wird ($\Sigma\nu_i = \nu$ gesetzt)

1) Bei den Salzen K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ ist statt γ die Konzentration γ' in Mol pro 1000 g Wasser eingesetzt, wie sie von den unten zitierten Autoren angegeben ist, da mangels Messungen der Dichte dieser Salzlösungen bei 273° eine Umrechnung in Mol pro Liter nicht ausführbar war; dies bedeutet bei den hier in Betracht gezogenen geringen Konzentrationen eine nur unerhebliche Abweichung.

2) L. H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 481, 1915 (KCl); L. E. Hall u. W. D. Harkins, ibid. **38**, 2658, 1916 (K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$).

1) Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896.

$$\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}}n\nu = 0{,}231\cdot 10^8\sqrt{\nu\gamma}\ \frac{1}{\text{cm}}$$

und damit

$$\Theta = 0{,}270\,w\sqrt{\nu\gamma}. \qquad (50)$$

Die Größe $\varkappa$ von früher ist unter Einsetzung der obigen Zahlenwerte

$$\varkappa = 0{,}231\cdot 10^8\sqrt{\nu\gamma}\sqrt{\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\nu}}\ \frac{1}{\text{cm}}. \qquad (51)$$

In Fig. 3 sind Beobachtungen[1]) über Θ jetzt im Gegensatz zu früher aufgetragen zu der

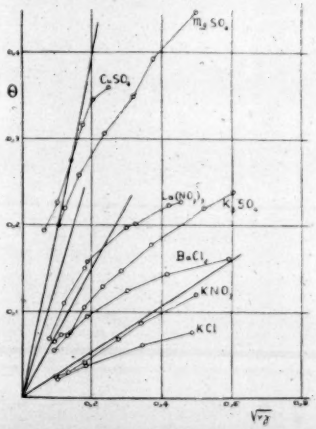


Fig. 3.

Abszisse $\sqrt{\nu\gamma}$, die Beobachtungspunkte wurden jeweilig durch gerade Striche verbunden. Außerdem sind in der Figur vier vom Nullpunkt ausstrahlende gerade Linien eingetragen, welche das Grenzgesetz (50) darstellen. Die vier Salztypen der Figur haben die Wertigkeitsfaktoren

$$w = 1,\quad w = 2\sqrt{2},\quad w = 3\sqrt{3},\quad w = 8,$$

diesen Werten entsprechen die genannten Geraden. Man sieht, daß tatsächlich die Annäherung an die geraden Linien für kleine Konzentrationen stattfindet, daß also das Grenzgesetz mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration offenbar den Tatsachen entspricht. Überdies aber werden die mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante 88,23 berechneten, im übrigen theoretisch nur durch den Wertigkeitsfaktor unterschiedenen Absolutwerte der Neigung [so wie sie durch den Faktor 0,270 w in (50) zum Ausdruck kommen] durch das Experiment bestätigt. Die Fig. 3 zeigt aber, daß schon bald Abweichungen von dem Grenzgesetze einsetzen. Das steht in Übereinstimmung mit den Überlegungen des § 3 und Gleichung (51), wonach sogar bei ein-einwertigen Elektrolyten schon bei $\gamma = 1$ die charakteristische Länge $1/\varkappa$ von der Größenordnung der Ionendurchmesser wird, es also nicht mehr statthaft ist, diese zu vernachlässigen. Unserer Theorie

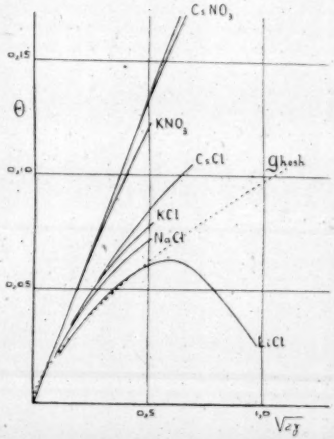


Fig. 4.

haben wir nun außerdem die vereinfachte Form (21′) der Potentialgleichung zugrunde gelegt. Auch dieses könnte einen Einfluß haben. Indessen machten wir S. 190 (Fußnote) darauf aufmerksam, daß der letztere Einfluß theoretisch verhältnismäßig geringfügig ist. Aber auch die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Abweichungen vom Grenzgesetz durch die individuellen Eigenschaften der Ionen bedingt werden. Um das zu zeigen, bringen wir Fig. 4. In dieser sind Beobachtungen nur an ein-einwertigen Salzen eingetragen[1]) als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ (da hier $\nu = 2$ ist). Die gerade Linie stellt das oben diskutierte Grenzgesetz dar, alle Kurven streben bei kleinen Konzentrationen dieser Geraden zu. Die Abweichungen

1) L. H. Adams, l. c. (KNO_3, KCl); R. E. Hall u. W. D. Harkins, l. c. (K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$, $BaCl_2$); T. G. Bedford, Proc. of the Royal Soc. **A 83**, 454, 1909 ($CuSO_4$) [Konzentration im Mol pro Liter bei KCl, $CuSO_4$; in Mol pro 1000 g Wasser bei KNO_3, $BaCl_2$, K_2SO_4, $La(NO_3)_3$].

1) Außer den bereits zitierten sind hier noch benützt Messungen von H. Jahn, Ztschr. f. phys. Ch. **50**, 129, 1905; **59**, 31, 1907 ($LiCl$, $CsCl$); E. W. Washburn u. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1686, 1911 ($LiCl$, $CsNO_3$); W. H. Harkins u. W. A. Roberts, ibid. **38**, 2658, 1916 ($NaCl$) [Konzentration z. T. in Mol pro Liter, z. T. in Mol pro 1000 g Wasser].

sind aber sehr verschieden groß und gehen bemerkenswerterweise z. B. bei den Chlorsalzen in der Reihenfolge *Cs*, *K*, *Na*, *Li*. Das ist dieselbe Reihenfolge, welche sich ergibt, wenn man die Alkaliionen ordnet nach abnehmender Beweglichkeit, eine Reihenfolge, die mit der anzunehmenden Größe der Ionen im Widerspruch steht und erst neuerdings von Born[1]) mit der aus der Dipoltheorie folgenden Relaxationszeit des Wassers für die elektrische Polarisation in Zusammenhang gebracht wurde. Um auch eine Orientierung gegenüber den Ghoshschen Arbeiten zu ermöglichen, ist in der Figur die Kurve für Θ gestrichelt eingetragen, so wie sie sich aus jener Theorie ergibt. Sie sollte für alle Salze gleichzeitig gelten und geht außerdem mit senkrechter Tangente in den Nullpunkt ein.

Es fragt sich nun, inwieweit unsere mit Rücksicht auf die Ionenabmessungen verbesserte Theorie imstande ist, von den individuellen Abweichungen Rechenschaft zu geben. Die Verhältnisse sollen durch Fig. 5 illustriert werden.

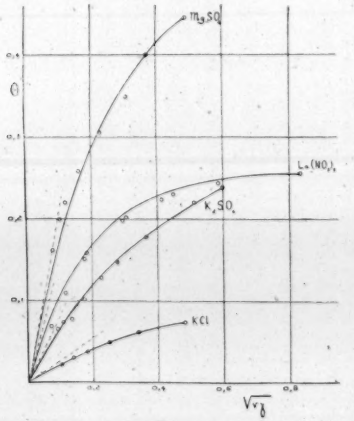


Fig. 5.

Wir haben wieder die vier Elektrolyte von den eingangs erwähnten vier Typen gewählt und die beobachteten Werte für Θ als Funktion von $\sqrt{\nu\gamma}$ aufgetragen. Nach (41) hat man mit Berücksichtigung der Ionengröße (nach Einsetzung der Zahlenwerte)

$$\Theta = 1 - f_0 = 0{,}270\, w \sqrt{\nu\gamma}\, \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i z_i^2}, \quad (52)$$

in der σ_i die S. 195 tabellierte und in (33) durch eine Formel dargestellte Funktion des Argumentes $x_i = \varkappa a_i$ bedeutet, wobei a_i die Länge ist, welche die Größe des $i$ten Ions gegenüber seiner Umgebung zu messen hat. Es schien uns nun angezeigt, bei der heutigen Sachlage nicht auf die einzelnen Ionengrößen einzugehen, sondern mit einem mittleren für die Ionen eines Elektrolyten gleichen Durchmesser a zu rechnen. Dann werden alle σ_i untereinander gleich und man erhält für Θ den Ausdruck

$$\Theta = 0{,}270\, w \sqrt{\nu\gamma}\, \sigma(\varkappa a). \quad (53)$$

Zur Bestimmung der Größe a wählten wir jeweilig nur einen, und zwar den bei der größten Konzentration beobachteten Punkt und haben dann die sich mit dem so bestimmten a nach der theoretischen Formel (53) ergebende Kurve in der Figur eingetragen. Vom Nullpunkt strahlen noch vier gestrichelt gezeichnete gerade Linien aus (die Tangenten der Kurven), welche das Grenzgesetz (50) für große Verdünnungen darstellen. Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist eine sehr gute, besonders in Anbetracht der Konstantenbestimmung aus einem einzigen Beobachtungspunkt[1]). Die Figur ergänzen wir durch die folgenden Tabellen:

Tabelle III.

$KCl\,(a = 3{,}76 \cdot 10^{-8}\ \text{cm})$

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	Θ beobachtet	Θ berechnet
0,0100	0,100	0,0214	0,0237
0,0193	0,139	0,0295	0,0313
0,0331	0,182	0,0375	0,0392
0,0633	0,252	0,0485	0,0499
0,116	0,341	0,0613	0,0618
0,234	0,484	0,0758	—

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920.

1) Das Verfahren zur Bestimmung von a sei im einzelnen am Beispiel des $La(NO_3)_3$ erläutert. Für $\gamma' = 0{,}17486$ ist beobachtet $\Theta' = 0{,}2547$; da $\nu = 4$ ist, wird die Abszisse $\sqrt{\nu\gamma'} = 0{,}836$. Nach dem Grenzgesetz (50) für äußerste Verdünnung würde sich mit $w = 3\sqrt{3}$ (wie es $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$, $z_1 = 3$, $z_2 = -1$ nach (49) entspricht) für Θ der Wert $\Theta = 1{,}173$ ergeben, der wirklich beobachtete Wert geht aus diesem Grenzwerte hervor durch Multiplikation mit 0,216. Dieser Faktor ist nach (53) dem Werte von σ gleichzusetzen. Aus Fig. 1 (S. 195) liest man nun ab, daß zur Ordinate $\sigma = 0{,}216$ die Abszisse $x = \varkappa a = 1{,}67$ gehört; andererseits ist nach (51) unter Einsetzung von $\sqrt{\nu\gamma'} = 0{,}836$ der Wert von $\varkappa = 0{,}336 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}$. Also entspricht dem Beobachtungswert der Durchmesser

$$a = \frac{x}{\varkappa} = 4.97 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

[Bei den Salzen K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ ist die Konzentration γ' in Mol pro 1000 g Wasser angegeben und statt γ zur Bestimmung von Θ benutzt, das deshalb mit Θ' bezeichnet ist. Bei den hier nur in Betracht gezogenen geringen Konzentrationen sind die dadurch bedingten Abweichungen ganz geringfügig; eine Umrechnung von γ' in γ würde keine merkliche Änderung an den Werten für Θ' beobachtet, Θ' berechnet und a ergeben.]

Tabelle IV.

K_2SO_4 ($a = 2{,}69 \cdot 10^{-8}$ cm)

$3\gamma'$	$\sqrt{3\gamma'}$	Θ' beobachtet	Θ' berechnet
0,00722	0,0906	0,0647	0,0612
0,0121	0,110	0,0729	0,0724
0,0185	0,136	0,0776	0,0871
0,0312	0,176	0,101	0,108
0,0527	0,229	0,128	0,132
0,0782	0,280	0,147	0,152
0,136	0,369	0,178	0,183
0,267	0,516	0,220	0,217
0,361	0,600	0,238	—

Tabelle V.

$La(NO_3)_3$ ($a = 4{,}97 \cdot 10^{-8}$ cm)

$4\gamma'$	$\sqrt{4\gamma'}$	Θ' beobachtet	Θ' berechnet
0,00528	0,0728	0,0684	0,0828
0,0142	0,119	0,110	0,121
0,0322	0,179	0,151	0,157
0,0343	0,185	0,158	0,161
0,0889	0,298	0,197	0,204
0,0944	0,308	0,201	0,207
0,173	0,418	0,223	0,230
0,205	0,453	0,229	0,235
0,340	0,588	0,243	0,248
0,599	0,836	0,255	—

Tabelle VI.

$MgSO_4$ ($a = 3{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm)

$2\gamma'$	$\sqrt{2\gamma'}$	Θ' beobachtet	Θ' berechnet
0,00640	0,0800	0,160	0,147
0,0107	0,103	0,199	0,179
0,0149	0,122	0,220	0,203
0,0262	0,162	0,258	0,248
0,0534	0,231	0,306	0,311
0,0976	0,312	0,349	0,368
0,138	0,372	0,392	0,400
0,242	0,493	0,445	—

In der ersten Kolonne steht jeweilig die Ionenkonzentration[1] $\nu\gamma$, in der zweiten die Abszisse $\sqrt{\nu\gamma}$ der Fig. 5, in der dritten der beobachtete Wert von Θ[1]) und in der vierten Kolonne der nach (53) und (51) berechnete Wert derselben Größe. Die der größten Konzentration entsprechende Zahl ist hier nicht aufgeführt, da mit ihrer Hilfe der in der Überschrift der Tabellen jeweilig angegebene Wert des mittleren Durchmessers a berechnet wurde.

Schließlich wird in Fig. 6 eine Darstellung von Theorie und Beobachtung an wässerigen KCl-Lösungen gegeben. Wir verfolgen mit der Diskussion dieser Figur hauptsächlich das Ziel, einige Andeutungen zu machen bezüglich des

1) Siehe die vorige Anmerkung.

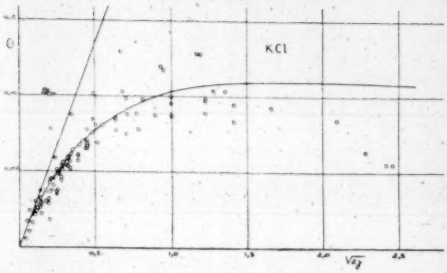


Fig. 6.

Verhaltens konzentrierter Lösungen; nebenbei soll sie zeigen, wie groß die Abweichungen untereinander der in der Literatur von den einzelnen Beobachtern mit scheinbar großer Genauigkeit angegebenen Einzelresultate ist. Sie enthält zu diesem Zwecke alle von uns aufgefundenen Beobachtungen an KCl-Lösungen seit dem Jahre 1900[1]). Als Abszisse ist wie früher $\sqrt{2\gamma}$ gewählt. Dabei ist γ unserer Definition nach die Konzentration in Mol pro Liter Lösung. Alle Angaben, die sich auf anders gemessene Konzentrationen bezogen, sind hier auf jene Konzentrationen umgerechnet worden unter Benutzung der gemessenen Dichten[2]) von KCl-Lösungen. Die Ordinate ist wieder mit Θ bezeichnet, stellt aber nicht mehr genau den früheren Ausdruck

$$\frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}$$

dar. Tatsächlich ergibt nämlich schon die klassische Theorie, wenn man zu konzentrierten Lösungen übergeht, nicht mehr Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Konzentration. Das hat einmal seinen Grund darin, daß nicht die Konzentration c selber, sondern $\log(1 - c)$ in der klassischen Gleichung vorkommt. Zweitens ist die Differenz zwischen den thermodynamischen Potentialen von Eis und Wasser nicht mehr genau genug dargestellt durch das erste, Δ proportionale Glied der

1) J. Barnes, Trans. Nova Scot. Inst. of Science **10**, 139, 1900; C. Hebb, ibid. **10**, 422, 1900; H. J. Jones, J. Barnes u. E. P. Hyde, Americ. Chem. Journ. **27**, 22, 1902; H. B. Jones u. Ch. G. Caroll, ibid. **28**, 284, 1902; W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 185, 1902; Th. W. Richards, ibid. **44**, 563, 1903; S. W. Young u. W. H. Sloan, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 919, 1904; H. Jahn, l. c.; T. G. Bedford, l. c.; F. Flügel, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 577, 1912; L. H. Adams, l. c.; W. H. Rodebusch, Journ. Americ. Chem. Soc **40**, 1204, 1918.

2) Baxter u. Wallace, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 18, 1916.

Taylor-Entwicklung, auch das zweite mit J^2 behaftete Glied muß beibehalten werden. Dementsprechend haben wir in diesem Falle die vollständige Gleichung (34) zu benutzen. Für den Fall des KCl ist darin $n_1 = n_2 = n$ und $z_1 = -z_2 = 1$ zu setzen, außerdem wollen wir wieder die beiden Ionendurchmesser a_1 und a_2 durch einen mittleren a ersetzen. Dann kann (34) folgendermaßen geordnet werden

$$\frac{1}{2nv_0}\left[\frac{A}{T_0}\frac{Q}{RT_0} - \frac{A}{T_0^2}\left(\frac{C_p - C_p'}{2R} - \frac{Q}{RT_0}\right) + \log(1-2c)\right] = -\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sigma. \qquad (54)$$

Das links stehende Glied wurde nun für die verschiedenen Konzentrationen berechnet. Hierzu wurde $C_p - C_p' = 3{,}6$ gesetzt, entsprechend einem ungefähren Wert für $C_p' = 14{,}4$, wie man ihn aus den Nernstschen Messungen[1]) der spezifischen Wärme des Eises für 273° etwa extrapoliert. Zur Berechnung ist es noch nötig, den Zusammenhang zu kennen zwischen der molekularen Konzentration c und der Volumkonzentration γ. Mit Hilfe der beobachteten Dichte der Lösung ist dieser Zusammenhang ohne weiteres angebbar, indessen spielt sowohl hier wie bei der Ableitung der Gleichung selbst das Molekulargewicht des Wassers eine gewisse Rolle. In erster Näherung verschwindet zwar dieser Einfluß, die Glieder zweiter Ordnung aber sind von ihm nicht zu befreien. Dadurch aber, daß dieser Effekt erst in zweiter Ordnung eine Rolle spielt, wird sein Einfluß außerordentlich stark herabgedrückt, deshalb haben wir durchweg mit dem einfachen Molekulargewicht 18 gerechnet. Die Größe $2nv_0$ im Nenner schließlich kann gleich

$$2nv_0 = 2\Omega_0\frac{\gamma}{1000}$$

gesetzt werden, falls Ω_0 das Molekularvolumen des Wassers bedeutet. Wäre nun kein gegenseitiger elektrischer Einfluß der Ionen vorhanden, so müßte das linke Glied bei Einsetzen der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung den Wert Null ergeben. Tatsächlich ergibt es aber einen endlichen Wert und diesen Wert bezeichnen wir mit $-\Theta$. Der Theorie nach muß dann diese Differenz Θ durch das rechte Glied dargestellt werden, so daß

$$\Theta = \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sigma(\varkappa a) = 0{,}270\sqrt{2\gamma}\,\sigma(\varkappa a) \qquad (55)$$

sein sollte. Im übrigen bestätigt man, daß die hier befolgte Definition von Θ mit der oben für geringe Konzentrationen angegebenen in der Grenze übereinstimmt.

Die Punkte, welche in der Figur eingetragen sind, haben die auf dem skizzierten Wege aus den Beobachtungen berechneten Ordinaten. Die Kurve der Figur stellt das rechte Glied von (55) dar unter der Annahme $a = 3{,}76 \cdot 10^{-8}$ cm. Dieser Wert von a wurde bestimmt aus der einen Beobachtung von Adams, wonach zu $\gamma = 0{,}117$ der experimentelle Wert $\Theta = 0{,}0758$ gehört. Die gerade Linie, welche außerdem in der Figur eingetragen ist, gibt wieder das Grenzgesetz für äußerste Verdünnung entsprechend $\sigma = 1$. Man kann wohl sagen, daß bis zu Konzentrationen von etwa 1 Mol/Liter die Beobachtungen dargestellt werden. Bei höheren Konzentrationen zeigen die Beobachtungen ein Maximum in Θ. Zwar hat auch die theoretische Kurve ein Maximum, aber dieses ist, wie die Figur zeigt, so flach, daß es kaum angedeutet ist. Wir möchten diesen Unterschied bei großen Konzentrationen als reell ansehen und im nächsten Paragraphen einiges dazu bemerken.

§ 10. Allgemeine Bemerkungen.

Aus dem Vorhergehenden darf wohl geschlossen werden, daß es sowohl vom theoretischen wie vom experimentellen Standpunkte aus unzulässig ist, die elektrische Energie einer Ionenlösung als wesentlich durch den mittleren gegenseitigen Abstand der Ionen bestimmt anzusehen. Vielmehr erweist sich als charakteristische Länge eine Größe, welche die Dicke der Ionenatmosphäre oder, um an Altbekanntes anzuknüpfen, die Dicke einer Helmholtzschen Doppelschicht mißt. Dadurch, daß diese Dicke von der Konzentration des Elektrolyten abhängt, wird auch die elektrische Energie der Lösung eine Funktion jener Größe. Dem Umstande, daß diese Dicke der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist, verdanken die Grenzgesetze für große Verdünnungen ihr charakteristisches, jener Potenz $^1/_2$ angepaßtes Gepräge. Trotzdem wir es somit ablehnen müssen, von einer Gitterstruktur des Elektrolyten im landläufigen Sinne zu sprechen und es, wie die Entwicklung des Gegenstandes gezeigt hat, zu unzulässigen Fehlern führt, falls man das Bild zu wörtlich nimmt, ist doch ein Kern von Wahrheit in ihm enthalten. Um dieses klar zu machen, führe man die folgenden zwei Gedankenexperimente aus. Erstens nehme man ein Raumelement und denke sich dieses viele Male hintereinander an beliebige Stellen des Elektrolyten verlegt. Es ist klar, daß man dann bei einem binären Elektrolyten ebensooft ein positives wie ein negatives Ion in ihm vorfinden wird. Zweitens aber nehme man dasselbe Raumelement und lege es wieder viele

1) W. Nernst, Berl. Ber. 1910. I, 262.

Male hintereinander in den Elektrolyten hinein, nun aber nicht ganz beliebig, sondern immer so, daß es z. B. von einem übrigens jeweilig beliebig gewählten positiven Ion stets um eine bestimmte Strecke (von einigen Å-Einheiten) entfernt ist. Nunmehr wird man nicht mehr gleich oft positive wie negative Ladungen vorfinden, sondern es werden die negativen an Zahl überwiegen. Darin, daß also in der unmittelbaren Umgebung jedes Ions die entgegengesetzt geladenen im Mittel an Zahl überwiegen, kann man mit Recht eine Analogie zum Kristallbau des $NaCl$-Typus sehen, wo jedes Na-Ion unmittelbar von 6 Cl-Ionen und jedes Cl-Ion von 6 Na-Ionen umgeben ist. Nur ist als wesentlicher Punkt bei der Elektrolytlösung zu beachten, daß das Maß jener Ordnung bestimmt wird durch das thermische Gleichgewicht zwischen anziehenden Kräften und Temperaturbewegung, während es beim Kristall fest vorgegeben ist.

Die Rechnungen und der Vergleich mit der Erfahrung wurden so ausgeführt, daß für das umgebende Lösungsmittel mit seiner gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante gerechnet wurde. Der Erfolg zeigt die Berechtigung dieser Annahme, aber an sich ist dieses Vorgehen zwar bei geringen Konzentrationen berechtigt, sollte jedoch bei größern Konzentrationen doch zu Fehlern Veranlassung geben. In der Tat folgt aus der Dipoltheorie, daß Dielektrika bei großen Feldstärken Sättigungserscheinungen aufweisen müssen, welche Ähnlichkeit haben mit der bekannten magnetischen Sättigung. Die neueren Versuche von Herweg[1]) können als eine experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Forderung angesehen werden. Da nun in einem Abstande 10^{-7} cm von einem einfach geladenen Ion eine Feldstärke von etwa 200000 Volt/cm zu erwarten ist, sollte man sich darauf gefaßt machen, etwas von diesen Sättigungserscheinungen zu bemerken. Es wäre natürlich sehr interessant, wenn es gelingen würde, aus den Beobachtungen jenen Effekt in seiner Wirkung herauszuschälen, um so mehr, als die Natur uns hier Feldstärken zur Verfügung stellt von einer Größe, welche sonst mit gewöhnlichen experimentellen Mitteln kaum erreichbar wären.

Aber noch in anderer Hinsicht müssen konzentriertere Lösungen ein besonderes Verhalten zeigen. Befinden sich nämlich viele Ionen in der Umgebung jedes einzelnen, so kann das etwa aufgefaßt werden als eine Änderung des umgebenden Mediums in elektrischer Hinsicht, ein Effekt, welcher in der vorstehenden Theorie nicht berücksichtigt worden ist. In welchem Sinne derselbe wirksam sein kann, möge aus folgender Überlegung hervorgehen. Man nehme ein Ion, das festgehalten wird und ein bewegliches, etwa entgegengesetzt geladenes und frage nach der Arbeit, die nötig ist, um das bewegliche Ion zu entfernen. Diese Arbeit kann dann als aus zwei Teilen bestehend angesehen werden: erstens wird das Ion zu seiner Entfernung eine gewisse Arbeit verbrauchen, zweitens aber wird man eine Arbeit gewinnen, indem man den Raum, den das Ion vorher eingenommen hat, nachträglich mit dem Lösungsmittel ausfüllt. Nun ergeben Versuche über die Verdünnungswärme tatsächlich einen Hinweis auf die reale Existenz solcher Verhältnisse. Nimmt man etwa eine HNO_3-Lösung von zunächst geringer Konzentration und verdünnt dieselbe mit sehr viel Wasser (d. h. so weit, daß weitere Verdünnung keinen Wärmeeffekt mehr hervorbringen würde), dann findet eine Abkühlung statt, d. h. es muß ganz im Sinne der früheren Überlegungen Arbeit geleistet werden, um die Ionen weiter voneinander zu entfernen. Hat aber die Ausgangslösung eine größere Konzentration, dann tritt bei demselben Versuch eine Wärmeentwicklung ein, d. h. man gewinnt Arbeit, wenn man die Umgebung jedes Ions von genügend vielen andern Ionen befreit und sie durch Wassermoleküle ersetzt. Im üblichen Sprachgebrauche heißt das, es tritt überwiegend eine Hydratation der Ionen ein und dieser Vorgang ist als exothermer Prozeß anzusehen. Offenbar bezwecken die vorstehenden Überlegungen eine Deutung dieser sogenannten Hydratation auf rein elektrischem Wege. Tatsächlich kann man eine Näherungsrechnung ausführen, welche die auf diesem Gebiete geltenden Berthelotschen Regeln für die Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Anfangskonzentration theoretisch ergibt und deren praktisch gefundenen Zahlenkoeffizienten der Größenordnung nach verständlich macht. Für die Gefrierpunktsbeobachtungen haben diese Überlegungen insofern eine Bedeutung, als sie die Möglichkeit nahelegen, zu berechnen, warum und in welchem Grade die für die prozentuale Abweichung Θ gefundenen Kurven (vgl. den Fall der KCl) sich bei größeren Konzentrationen nach unten krümmen und die Abszissenachse sogar schneiden können, wenn die Konzentration groß genug gemacht werden kann. In diesem Falle ist die Gefrierpunktserniedrigung größer als die klassisch zu erwartende (auch wie ausdrücklich bemerkt sei, wenn die klassische Theorie in ungekürzter Form zur Verwendung kommt). Man hat sich bis dahin damit begnügt, in solchen Fällen von einer Hydratation zu sprechen.

Bevor indessen die Verhältnisse bei konzentrierten Lösungen untersucht werden können,

1) Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920 und **8**, 1, 1922.

muß zunächst gezeigt werden, daß auch der irreversible Vorgang der Stromleitung bei verdünnten starken Elektrolyten vom hier eingenommenen Standpunkte aus quantitativ beherrscht werden kann. Die ausführlichen Darlegungen zu diesem Thema behalten wir einer folgenden Notiz vor. Hier begnügen wir uns mit der Angabe der Grundgedanken, welche dort ihre mathematische Ausführung finden werden. Bewegt sich unter der Einwirkung einer äußeren Feldstärke ein Ion in der Flüssigkeit, so werden sich die umgebenden Ionen, um die Ionenatmosphäre bilden zu können, dauernd umlagern müssen. Denkt man sich nun eine Ladung im Innern der Elektrolyten plötzlich entstanden, so braucht die Ionenatmosphäre eine gewisse Relaxationszeit zu ihrer Entstehung. Ähnlich wird beim bewegten Ion die umgebende Atmosphäre nicht ihre Gleichgewichtsverteilung aufweisen können, wird also nicht auf Grund des Boltzmann-Maxwellschen Prinzips berechenbar sein. Ihre Bestimmung kann aber einwandfrei geschehen auf Grund einer naheliegenden Interpretation der Gleichungen für die Brownsche Bewegung. Von vornherein kann schon qualitativ abgeschätzt werden, in welchem Sinne dieser auf dem Vorhandensein einer endlichen Relaxationszeit beruhende Effekt wirken kann. In einem Punkte vor dem bewegten Ion (d. h. ein Punkt, nach dem es sich hinbewegt) muß die elektrische Dichte der Ionenatmosphäre zeitlich zunehmen; für einen Punkt hinter dem Ion muß sie abnehmen. Infolge der Wirkung der Relaxationszeit wird aber die Dichte vor dem Ion etwas kleiner sein, als es ihrem Gleichgewichtswerte entsprechen würde, hinten dagegen wird sie noch nicht auf ihren Gleichgewichtswert abgefallen sein. Infolgedessen besteht während der Bewegung hinter dem Ion stets eine etwas größere elektrische Dichte der Atmosphäre als vor dem Ion. Da nun Ladungsdichte und Ionenladung stets entgegengesetztes Vorzeichen haben, tritt eine Kraft auf, welche das Ion in seiner Bewegung bremst, unabhängig von seinem Vorzeichen und welche offenbar mit zunehmender Konzentration auch zunehmen muß.

Das ist der eine Effekt, welcher im selben Sinne wirkt, wie die sonst auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes rechnerisch bestimmte Verminderung des Dissoziationsgrades. Aber noch ein zweiter Effekt ist vorhanden, der ebenfalls berücksichtigt werden muß. In der Umgebung von einem Ion befinden sich vorzugsweise Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, die sich unter der Einwirkung des äußeren Feldes natürlich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Diese werden das umgebende Lösungsmittel bis zu gewissem Grade mitschleppen, bedingen also, daß das betrachtete Einzelion sich nicht relativ zu einem ruhenden, sondern relativ zu einem in entgegengesetztem Sinne bewegten Lösungsmittel zu bewegen hat. Da offenbar diese Wirkung mit zunehmender Konzentration zunimmt, hat man hier einen zweiten Effekt, der im selben Sinne wirkt wie eine Verminderung des Dissoziationsgrades. Quantitativ berechnet kann der Effekt werden nach denselben Prinzipien, die Helmholtz angewandt hat, um die Elektrophorese zu behandeln.

Das Gemeinsame der beiden genannten Einflüsse besteht, wie die Rechnung zeigt, darin, daß beide mit der Dicke der Ionenatmosphäre in unmittelbarem Zusammenhang stehen und deshalb die erzeugten Kräfte der zweiten Wurzel aus der Konzentration des Elektrolyten proportional werden, wenigstens in der Grenze für sehr geringe Konzentrationen. So ergibt sich dann ein vor vielen Jahren auf Grund des Beobachtungsmaterials von Kohlrausch[1]) gefundenes Gesetz, wonach bei geringen Konzentrationen die prozentuale Abweichung der molekularen Leitfähigkeit von ihrem Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional ist. Auch der Proportionalitätsfaktor bekommt natürlich so seine molekulare Bedeutung.

Indem wir der für die folgende Notiz in Aussicht genommenen ausführlichen Darstellung der Verhältnisse bei der elektrolytischen Leitung vorgreifen, können wir als Gesamtresultat feststellen, daß die Ansicht, wonach die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, sich vollkommen bewährt.

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., Leipzig 1916, S. 108 u. 112.

Zürich, Februar 1923.

(Eingegangen 27. Februar 1923.)

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923.

Technische Hochschule Hannover. **Precht**: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium, ganztägig, für Fortgeschrittene, halbtägig; Physikalisches Kolloquium, nach Verabredung. — **N. N.**: Photographie, 2, Übungen, 2; Hochfrequenz-Physik, 2. —

Biltz: Anorganische Chemie, 5; Anorganisches Laboratorium, ganz- und halbtägig. — **Eschweiler**: Maßanalyse, 2. — **Behrend**: Grundzüge der organischen Chemie, 3; Organisches Laboratorium, ganz- und halbtägig. — **Bodenstein**: Angewandte Elektrochemie, 2; Physikalisch-chemische und elektrochemische Übungen, ganztägig; Arbeiten im elektrochemischen Institut, ganztägig; Elektrochemische Übungen, 4. — **Braune**: Neuere Probleme der physikalischen Chemie, 2. — **Quincke**: Zuckerindustrie und Gärungsgewerbe, 3; Farbstoffe und Färberei, 2; Arbeiten im Laboratorium für technische Chemie, ganz- und halbtägig. —

Müller: Höhere Mathematik II, 5, Übungen, 2; Ausgewählte Probleme der Elastizitätstheorie, 2; Seminar für Mathematik und Mechanik (mit Prange, Pröll, Salkowski), 2. — **Prange**: Höhere Mathematik I A, 5, Übungen, 2, III A, 3, Übungen, 1; Theoretische Mechanik: Variationsprinzip, 2; Mathematische Fragen in Maschinenbau und Elektrotechnik, 2. — **Kiepert**: Ausgewählte Kapitel der Mathematik: Analytische Geometrie des Raumes, 3, Geometrie der Lage, 4. — **Salkowski**: Darstellende Geometrie II, 2, Übungen, 2, III, 2; Seminar für mathematische Methodik und Didaktik (mit Wolff), 2 *g*; Grundzüge der höheren Mathematik, 6, Übungen, 2; Affine Geometrie, 2. — **N. N.**: Darstellende Geometrie I A, 3, Übungen, 3; Mathematisches Praktikum, 2 *g*; Wahrscheinlichkeitsrechnung mit Anwendungen, 3. — **N. N.**: Algebra, 3, Übungen, 1; Die Elemente der Perspektive im Unterricht, 2. —

Universität Heidelberg. **Lenard**: Experimentalphysik: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker), tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar, 1 *g*. — **Becker**: Wärmetheorie, 3; Radiologie: Elektrizitätsleitung, 2; Besprechung theoretisch-physikalischer Fragen, 1½ *g*. — **Schmidt**: Phosphoreszenz, 1. —

Curtius: Experimentalchemie I: Allgemeine anorganische Chemie und Metalloide, 5; Chemisches Praktikum für Anfänger und Geübtere in anorganischer, organischer, physikalischer, analytischer und pharmazeutischer Chemie (mit Trautz, Stollé, Müller, Wilke u. v. Mayer), tägl. außer Sonnabend, für Mediziner (mit Müller), 4. — **Trautz**: Praktische Einführung in die physikalische und Elektrochemie, 4—6 Wochen; Physikalische Chemie, 3; Technische Elektrochemie, 2; Physikalisch-chemische Besprechungen, 1 *g*. — **Stollé**: Chemie der Benzolverbindungen, 3; Pharmazeutische Chemie I: Anorganischer Teil, 2. — **Müller**: Quantitative Analyse, 1; Titrieranalyse, 1; Gasanalyse und Gasvolumetrie, 1, Übungen, 3. — **Krafft**: Repetitorium der organischen Chemie, 2. — **Mohr**: Stereochemie der azyklischen Verbindungen, 1. — **Wilke**: Einführung in die Kolloidchemie, 1, Übungen, 4. — v. **Mayer**: Einführung in die Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 4. —

Liebmann: Variationsrechnung, 3; Differentialgeometrie, 4, Übungen, 1; Mathematisches Oberseminar, 2. — **N. N.**: Differentialrechnung, 4. — **Rosenthal**: Darstellende Geometrie, 4, Übungen, 2; Mengenlehre mit Anwendungen, 2. — **Koehler**: Einführung in die analytische Liniengeometrie, 2. — **Sternberg**: Einführung in die Zahlentheorie, 3. — **Bopp**: Geschichte der Mathematik, 2, Übungen, 1; Vektoranalysis, 2. — **Wolf**: Elemente der Astronomie I, 2 *g*: Besprechung neuerer astronomischer Arbeiten (mit Kopff und Vogt), 14tägig, *g*. — **Kopff**: Einführung in die Relativitätstheorie, 2. — **Vogt**: Meteorologie, 1. —

Universität Köln. **Rinkel**: Experimentalphysik: Akustik und Optik, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 8; Großes physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene und Forschungsarbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Falkenhagen**: Theoretische Physik: Elektrizitätslehre, Akustik, Hydrodynamik, 4; Physikalisches Kolloquium, insbesondere über Struktur der Materie, 14tägig, 2. —

Darapsky: Anorganische Experimentalchemie, 4; Chemische Technologie II, 2; Großes chemisches Praktikum und Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Untersuchungen, tägl. außer Sonnabend; Kleines chemisches Praktikum, 5; Kolloquium über organische Chemie, 2. —

Fischer: Differential- und Integralrechnung I, 3; Galoissche Theorie der algebraischen Gleichungen, 2; Mathematisches Seminar, 2 *g*. — **Druxes**: Differential- und Integralrechnung I, 3, Übungen, 1; Analytische Geometrie, mit Einschluß von Determinanten I, mit Übungen, 2; Vektoranalysis I, 1; Politische Arithmetik: Zinseszinsrechnung, Anleihen, Kurs- und Rentabilitätsberechnungen, Grundzüge der Wahrscheinlichkeitsrechnung, 2. — **Finsler**: Differentialgeometrie, 3; Differentialgleichungen, 1. —

Universität Marburg. **Schaefer**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Einführung in die Relativitätstheorie, 1; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Take), 6, für Mediziner, 3; Übungen im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Take), tägl. — **Schulze**: Theorie der Optik, 5; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Stuchtey**: Atomtheorie, 2; Übungen in Handfertigkeit, im Experimentieren und im Experimentalvortrag, 4. — **Take**: Physikalische Technologie I, mit Demonstrationen, 2. —

v. **Auwers**: Anorganische Experimentalchemie, 5; Chemisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*; Chemisches Praktikum (mit Strecker), tägl. außer Sonnabend, für Vorgerückte, tägl.; Chemische Übungen für Mediziner (mit Strecker), tägl. außer Sonnabend; Praktisch-chemischer Kursus für Mediziner (mit Strecker), 4. — **Gadamer**: Anorganische Experimentalchemie, mit besonderer Berücksichtigung der Pharmazie, 5; Qualitative Analyse, 1 *g*; Prüfung der Arzneimittel, 1 *g*; Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend; Chemisches Praktikum für Nahrungsmittelchemiker und Pharmazeuten, tägl. außer Sonnabend; Kleines chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, 6. — **Strecker**: Gewichtsanalyse, 2; Titrieranalyse, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Geschichte der Chemie, 1 *g*; Gasanalytisches Praktikum, 3. — **Reissert**: Chemie der organischen Farbstoffe, 2. — **Dieterle**: Nahrungsmittelchemie: Ausgewählte Kapitel I, 2. — **Krollpfeiffer**: Spektrochemie organischer Verbindungen, 1; Chemische Technologie II: Technologie der wichtigsten organischen Produkte, 2; Repetitorium der Chemie für Mediziner, 2. — **Thiel**: Physikalische Chemie III: Thermochemie, Photochemie, Verwandtschaftslehre, 3; Physikochemisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*; Physikochemisches Praktikum, 6 oder 3; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. —

Fraenkel: Differential- und Integralrechnung I, 4; Die Lehre von der Kreisteilung mit Übungen, 2; Übungen zur Differentialrechnung, 1. — **Neumann**: Analytische Geometrie I, 4; Differentialgleichungen der mathematischen Physik und Integralgleichungen, 3; Kolloquium über neuere Arbeiten über Fouriersche Reihen, 2 *g*; Seminar: Potentialtheorie und Integralgleichungen, 2 *g*. — **Hensel**: Funktionentheorie, 4; Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen, 2; Höhere Zahlentheorie, 1; Seminar, 1 *g*. —

Universität Prag. **Rausch-Traubenberg**: Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum II, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2. — **Frank**: Aerodynamik und Hydrodynamik, 3; Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Fürth**: Einführung in die theoretische Physik, 3. —

Meyer Experimentalchemie II, 5; Chemische Übungen, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, für Vorgeschrittene, tägl. außer Sonnabend *g*. — **Rothmund**: Physikalische Chemie II, 4; Physikalisch-chemisches Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, für Vorgeschrittene, tägl. außer Sonnabend. — **Kirpal**: Pharmazeutische Chemie, 4; Chemische Übungen für Pharmazeuten, tägl. außer Sonnabend. — **Wagner**: Physikalisch-chemische Meßmethoden, 2. — **Halla**: Analytische Chemie, 3.

Piek: Einführung in die Differential- und Integralrechnung II, 5; Seminarübungen, 2 *g*. — **Berwald**: Analytische Geometrie, mit Übungen, 5. — **Winternitz**: Infinitesimalgeometrie nach Riemann und Weyl, 3. — **Mack**: Kurs für geometrisches Zeichnen und darstellende

Geometrie, 3 *g*. — **Prey**: Bestimmung der astronomischen Konstanten, 3; Die Figur der Himmelskörper, 2; Astronomische Spektralapparate, 1. — **Spitaler**: Allgemeine Meteorologie, 4; Meteorologisches Praktikum, 1. — **Pollak**: Grundlagen der Klimatologie, 2. —

Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3. — **Koerner**: Thermodynamik, 2. — **Spitaler**: Meteorologie und Klimatologie, 3; Meteorologisches Praktikum, 1. —

N. N.: Anorganische Chemie, 4; Analytische Chemie, anorganisch, quantitativ, 2; Übungen im anorganisch-chemischen und analytischen Laboratorium I und II, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen im anorganischen und analytischen Laboratorium für Geübtere, tägl. außer Sonnabend. — **Wenzel**: Organische Chemie, 5; Übungen im organisch-chemischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen im organisch-chemischen Laboratorium für Vorgeschrittene, tägl. — **Storch**: Chemie der Metalle und technische Metallgewinnung, 2; Die wissenschaftlichen Grundlagen der Maßanalyse, 1; Physikalische Chemie II: Thermochemie, 2, III: Photochemie, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen im physikalisch-chemischen Laboratorium, 15; Elektrochemische Prozesse der Industrie, 3, Übungen, 4. — **Ditz**: Chemische Technologie anorganischer Stoffe II, 6; Ausgewählte Kapitel aus der chemischen Technologie anorganischer Stoffe, 4; Übungen im anorganisch-technologischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend. — **Georgievics**: Chemische Technologie organischer Stoffe II, $6^1/_2$; Übungen im organisch-technologischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend. — **Gintl**: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2; Praktische Übungen in der Ausführung von Heizgasuntersuchungen, 2; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel und Untersuchung von Rohstoffen und Gebrauchsgegenständen, 3, Übungen, 8; Gasanalyse mit praktischen Übungen, 2; Gerichtlich-chemische Untersuchungen mit Demonstrationen, 1. — **Außerwinkler**: Photographie, 1, Übungen, 4. — **Murmann**: Ausgewählte Kapitel aus der quantitativen Analyse, 1; Technische Hilfsmittel der Analyse, 1. — **Harpf**: Technologie des Schwefeldioxydes, 1; Brennstofflehre, 2, Übungen, 4; Chemie der Kohle und des Erdöls, 3. —

Carda: Mathematik I, 4, Übungen, 2; Elemente der höheren Mathematik, 2, Übungen, 1. — **Funk**: Ergänzungen zu Elemente der höheren Mathematik, 1; Mathematik II, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Kapitel der höheren Mathematik, 2. — **Grünwald**: Mathematik für Handelsschüler, 3; Geometrische Elementar-Ballistik, 2, Übungen, 2. — **Rosmanith**: Versicherungsmathematik I, 3, Übungen, 2, II, 3, Übungen, 2; Politische Arithmetik, 2. — **Mack**: Darstellende Geometrie, 2, Konstruktive Übungen, 4; Ausgewählte Kapitel aus der darstellenden Geometrie A, 2, Konstruktive Übungen, 4, B, 3, Übungen, 4; Lehre vom Steinschnitt, 1, Übungen, 1. — **Pöschl**: Statik und Dynamik, 4; Technische Mechanik, 4; Übungen, 2; Hydraulik, 3, Übungen, 1; Flugtechnik II, 3; Seminar über neue Arbeiten aus dem Gesamtgebiete der technischen Mechanik (mit Körner und Funk), 2. — **Gessner**: Enzyklopädie der Mechanik, 3. — **Haerpfer**: Elemente der niederen Geodäsie: Vermessungskunde, 3 und 4; Niedere Geodäsie, 4, Übungen, 6; Grundzüge der sphärischen Astronomie, 3; Geodätisches Rechnen I, 2, II, 2; Luftbildmessung, 1. — **Stransky**: Einführung in die höhere Mathematik, 2. —

Universität Rostock. Füchtbauer: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalische Übungen, 8; Physikalisches Seminar, Kolloquium (mit Schottky), 14tägig, $1^1/_2$ *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Schottky**: Thermodynamik, 4, Übungen, 1; Theoretisches Seminar; Kinetische Gastheorie usw., 14tägig, $1^1/_2$. — **Falckenberg**: Atmosphärische Strömungen, 1; Geographische Längen und Breitenbestimmungen mit praktischen Übungen, 1; Meteorologisches Praktikum, 3; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittene auf der Luftwarte, tägl. —

Walden: Anorganische Experimentalchemie, 5; Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, 1; Großes chemisches Praktikum: Analytische und anorganisch-präparative Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Kleines chemisches Praktikum, halbtägig; Wissenschaftliche Experimentalarbeiten, tägl. außer Sonnabend; Übungen für Mediziner (mit Stoermer), 3, Einleitende Vorlesung, 1. — **Stoermer**: Ausgewählte Kapitel der organischen Chemie, 3; Chemie der Farbstoffe, 2; Gerichtlich-toxikologische Chemie, 2; Übungen in der organischen Abteilung: a) Großes chemisches Praktikum, b) Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Übungen in gerichtlich-chemischer Analyse, 2. — **Honcamp**: Agrikulturchemie I, 2; Agrikulturchemisches Praktikum, tägl. —

Staude: Algebra, 4; Elliptische Funktionen, 4; Mathematisches Seminar, 2. — **Pohlhausen**: Differential- und Integralrechnung I, 4; Mechanik II, 4; Mathematisches Seminar, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten. —

Universität Würzburg. Wagner: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl — **Harms**: Theoretische Physik: Elektrizität und Magnetismus, 4, Übungen, 1 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

Dimroth: Experimentalchemie I: Anorganische Chemie, 6; Chemisches Kolloquium (mit Emmert, v. Halban, Skraup und Goldschmidt), 14tägig, 2 *g*; Anorganisch-chemisches Praktikum (mit Emmert und Skraup), tägl. außer Sonnabend; Organisch-chemisches Praktikum (mit Goldschmidt), tägl.; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Emmert, v. Halban, Skraup und Goldschmidt), tägl.; Chemisches Praktikum für Mediziner (mit Emmert und Skraup), 4. — **Pauly**: Die Glukoside, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Emmert**: Maßanalyse (Experimentalvorlesung unter Berücksichtigung der durch das deutsche Arzneibuch vorgeschriebenen Methoden), 1; Praktikum für Gasanalyse, 14tägig, 4. — **v. Halban**: Physikalische Chemie I, 3; Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Konstitution organischer Verbindungen, 1; Physikalisch-chemische Besprechungen, 1; Physikalisch-chemisches Praktikum, 4 und 8. — **Skraup**: Spezielle organische Chemie: Aromatische Verbindungen, 4. — **Goldschmidt**: Probleme der organischen Chemie, 2; Färbereipraktikum, 3. — **Hieber**: Spezielle anorganische Chemie: Metalle, 2. — **Weinland**: Chemie der Arzneistoffe, organischer Teil, 3; Chemie der Genußmittel, 1; Quantitative Prüfung der Arzneimittel, 1; Metallurgie, 2; Chemisches Praktikum, tägl.; Chemisch-pharmazeutisches und nahrungsmittelchemisches Praktikum, tägl.; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Ulzheimer**: Allgemeine Maschinenlehre für Chemiker, 1; Einführung in die Technik (mit Lichtbildern), 1. —

Rost: Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen, 4, Übungen, 2 *g*; Astronomische Orts- und Zeitbestimmung, mit Übungen auf der Sternwarte, 4; Einführung in die analytische Geometrie, 4 *g*; Über Kartenprojektion, mit Übungen *g*. — **v. Weber**: Differential- und Integralrechnung I, 4, Übungen, 2 *g*; Analytische Mechanik I, 4, Übungen, 2 *g*; Ausgewählte Kapitel der höheren Mathematik (mit Hilb), 2 *g*. — **Hilb**: Darstellende Geometrie, 4; Einführung in die höhere Mathematik, 3. — **Förster**: Übungen zur darstellenden Geometrie, 4. —

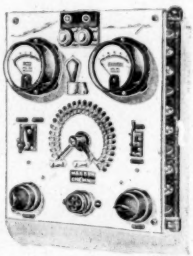
Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent der Meteorologie an der Universität München und Hauptobservator an der bayr. Landeswetterwarte Dr. Ludwig Weickmann zum ord. Professor der Geophysik an der Universität Leipzig, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Erich Schmidt zum a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität München.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz



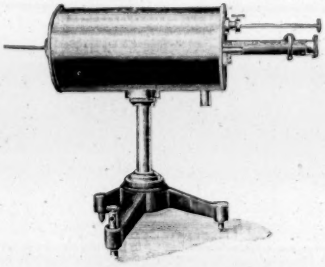
50471. Experimentier-Schalttafel Type A_1, 110 Volt, 30 Amp.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel

In gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.



Apparate für luftelektrische und radioaktive Untersuchungen.
Normalbatterie für elektrostatische Messungen.
Kondensatoren, Mikrowage.
Erdbebenregistrierapparate.

Spindler & Hoyer G.m.b.H.
Mechan. u. opt. Werkstätten
Göttingen 3.

Hochspannungs-Batterien

Vorzüge: Größte Leistung bei kleinstem Raum. Beliebige Trennbarkeit. Niedriger Preis.

Phywe-Hochspannungsbatterien
haben u. a. im Gebrauch

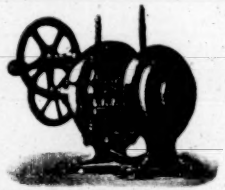
Kaiser Wilhelm-Institut, Dahlem. — Institut für Experimentalphysik, Universität Göttingen. — Institut für theoret. Physik, Universität Göttingen. — Physikal. Institut der Bergakademie Clausthal. — Röntgen-Institut, Techn. Hochschule Stuttgart. — Physikalisches Institut, Universität Frankfurt. — Physikal.-Chem. Institut, Technische Hochschule Karlsruhe. — Physikalisches Institut, Technische Hochschule Karlsruhe. — Teyler-Museum, Universität Leiden-Haarlem. — Radium-Institut, Freiberg i. S. — Institut für Schwachstromtechnik, Dresden. — Realgymnasium Schweim. — Institut für theoretische und physikalische Chemie, Freies Bildungswesen, Altona. — Natuurkundig Laboratorium der Universität Groningen. — Porzellanfabrik Rosenthal, Selb. — Institut für theoretische und physikalische Chemie, Universität Brünn. — Physikalisches Institut, Universität Wilna. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim. — Kaiser Wilhelm-Institut, Düsseldorf. — Physikalisches Institut, Universität Cernauti. — Physikalisches Laboratorium der medizinischen Fakultät, Posen. — Physikalisches Institut, Universität Helsingfors. — Koch & Sterzel, Dresden. — W. C. Heraeus, Hanau.

Physikalische Werkstätten A.-G.,
Göttingen 1

Arthur Pfeiffer, Wetzlar

Gegründet 1890

Fabrik physikalischer, chemischer und technischer Apparate

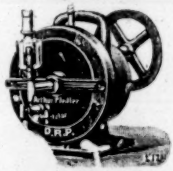


Rotier. Quecksilber-Hochvakuumpumpe System Pfeiffer. D. R. P.

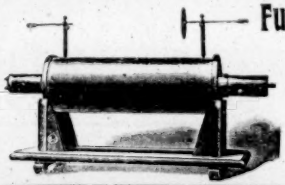
Spezialfabrik für Hochvakuumpumpen

zu wissenschaftlichen und technischen Zwecken

Alle Arten Luftpumpen, Kolben-Ölluftpumpen, rotierende Ölluftpumpen, rotierende Quecksilberluftpumpen für Betrieb und Laboratorium



Rotierende Quecksilber-Hochvakuumpumpe System Gaede. D. R. P.



Funkeninduktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Normaltypen von 6—1000 mm Funkenlänge mit Unterbrechern aller Art

Spezial-Funkeninduktoren für technische und wissenschaftliche Zwecke

Listen kostenlos von Abteilung E verlangen.

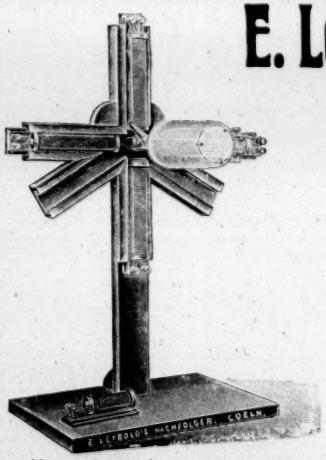
E. Leybold's Nachf. A.-G.

Cöln a/Rhein

Fabrik physikalischer Apparate

Zweigniederlassung:

Berlin NW 7, Dorotheenstraße 53



Universalstativ für Braun'sche Röhre nach Simon und Reich.

Projektionsapparate für Diaskopie und Episkopie

Hochvakuumpumpen nach Gaede

Katalog, enthaltend 16000 Nummern, wird Instituten auf Wunsch übersandt.

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.